



Cassandra Sofia Marques Carvalho

Licenciada em Engenharia do Ambiente e Biológica

Barreiras e oportunidades técnico-económicas à valorização dos resíduos da produção e processamento do arroz

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes
Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutora Benilde Simões Mendes

Arguente: Doutora Maria Filomena de Jesus Pinto

Vogal: Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes

Barreiras e oportunidades técnico-económicas à valorização dos resíduos da produção e processamento do arroz

Copyright © Cassandra Sofia Marques Carvalho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Ao Joe e à Diana

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL/ FCT, pela orientação do presente trabalho de dissertação, pela constante partilha de conhecimento, pela imensa paciência e pelo apoio prestado durante a realização desta dissertação. Por acreditar em mim e não me deixar desistir.

À Professor Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da UNL/FCT e Presidente do DCTB da UNL/FCT, pela oportunidade concedida para a realização desta dissertação, por todo o apoio e disponibilidade demonstrados ao longo de todo o mestrado.

Ao Sr. António Madaleno (Orivárzea) por todas as informações prestadas, pela simpatia e disponibilidade demonstradas.

À associação de produtores e às empresas de processamento de arroz que participaram nos inquéritos.

Ao meu chefe, Sr. Jacinto Amaro presidente da Fençaça- Federação Portuguesa de Caça, e colegas de trabalho, por me terem apoiado e permitido sair quando fosse preciso.

Aos meus pais que me estimularam a percorrer o meu caminho.

Ao meu namorado, Pedro Simões, que demonstrou uma confiança enorme em mim e que sempre me motivou a fazer melhor.

Aos meus amigos, colegas de mestrado e professores que me inspiraram e me levaram a crer que era possível.

Este trabalho de investigação foi financiado pelo FEDER, através do Programa Operacional Factores de Competitividade COMPETE, e por Fundos Nacionais, através da FCT– Fundação para a Ciência e a Tecnologia, que apoiaram o projeto PTDC/AAG - REC/3477/2012 - RICE-VALOR – “Energetic valorisation of wastes obtained during rice production in Portugal” (FCOMP-01-0124-FEDER-027827), um projeto apoiado por FCT/MTCES, QREN, COMPETE e FEDER.



Resumo

O arroz é dos cereais mais consumidos em todo o mundo. Na sua produção e processamento origina como principais resíduos a palha de arroz (PA), a casca de arroz (CA) e plásticos. Todos estes resíduos são passíveis de valorização energética através de gasificação e pirólise. A valorização energética destes resíduos ainda não é realizada em Portugal. A PA é maioritariamente queimada a céu aberto, a CA é utilizada em rações para animais e em aviários e os plásticos são enviados para reciclagem.

Neste trabalho foram estudadas as barreiras técnicas e económicas à valorização destes resíduos em Portugal. Procedeu-se a uma estimativa das quantidades produzidas em Portugal, através da realização de inquéritos a produtores e empresas de processamento de arroz. Com base em recursos bibliográficos, foram analisadas as propriedades químicas e físicas de cada resíduo e o seu comportamento quando submetidos a gasificação e pirólise. Foram também calculados alguns custos associados à colheita/recolha e transporte destes resíduos, desde a origem (centro das principais regiões produtoras de arroz) até uma hipotética unidade de valorização energética, localizada no CIRVER da Chamusca.

Os cálculos dos custos relativamente à compra e transporte apresentam um valor superior a 85000 euros para a CA, sendo este o resíduo com os custos mais elevados. Uma barreira em comum à PA e CA é a sua baixa densidade, o que implicará a eventual necessidade de densificação. Uma das grandes oportunidades em relação à valorização destes resíduos é que a sua produção é centralizada em 4 concelhos com uma localização próxima. Todos os resíduos estudados podem ser valorizados energeticamente através de gasificação e pirólise. Conclui-se também que a cogasificação e copirólise destes resíduos com outros materiais pode aumentar o rendimento dos produtos combustíveis.

Palavras-chave: Arroz, Resíduos, Valorização energética, Gasificação, Pirólise

Abstract

Rice is one of the most consumed cereals in the world. Rice straw (RS), rice husk (RH) and plastics are the main residues created in the production and processing of rice. All the residues are liable for energy valorization through gasification and pyrolysis. The energy valorization of these residues still is not made in Portugal. RS is mostly burned in open field, RH is utilized in animal feed and aviary and plastics are sent to recycling.

In this work, it was studied the technical and economic barriers to valorization of these residues in Portugal. The quantity produced in Portugal were estimated by conducting surveys on producers and rice processing companies. Based in bibliographic resources, it was analyzed the chemical and physical properties of each residue and its behavior when subjected to gasification and pyrolysis. Also some costs associated to harvesting/collection and transportation of these residues were calculated from the source (center of the main rice producing regions) to one hypothetical unit for energy valorization, located in the CIVER of Chamusca.

The estimated purchase and transportation costs presented a value higher than 85000 euros for RH, being this the highest cost for all residues. RS and RH have their low density as a common barrier, which may imply a densification process. One of the biggest opportunities regarding the valorization of these residues lies in the fact that production is centralized in 4 counties located near to each other. All the studied residues can be energetically valorized through gasification and pyrolysis. It was also concluded that cogasification and copyrolysis of these residues with other materials can lead to a yield increase of combustible products.

Keywords: Rice, Residues, Energy recovery, Gasification, Pyrolysis

Índice

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	ENQUADRAMENTO	1
1.2	OBJETIVOS DA PRESENTE DISSERTAÇÃO	6
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	7
2.	METODOLOGIA.....	9
2.1	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA SISTEMÁTICA	9
2.2	INQUÉRITOS	10
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
3.1	CULTURA, PRODUÇÕES E CONSUMOS DE ARROZ.....	17
3.1.1	O ARROZ E O SEU CULTIVO.....	17
3.1.2	PRODUÇÃO E CONSUMO DE ARROZ NO MUNDO	19
3.1.3	PRODUÇÃO DE ARROZ EM PORTUGAL.....	21
3.2	RESÍDUOS DA CULTURA E PROCESSAMENTO DO ARROZ.....	26
3.2.1	TIPOS E PRODUÇÃO DE RESÍDUOS NA CULTURA E PROCESSAMENTO DO ARROZ.....	26
3.2.2	PALHA DE ARROZ	31
3.2.2.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E ENERGÉTICAS DA PA	31
3.2.2.2	VALORIZAÇÃO DA PA.....	34
3.2.3	CASCA DE ARROZ	35
3.2.3.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E ENERGÉTICAS DA CA	35
3.2.3.2	VALORIZAÇÃO DA CA.....	39
3.2.4	PLÁSTICOS	41
3.2.4.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E ENERGÉTICAS DE PLÁSTICOS	41
3.2.4.2	VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE PLÁSTICO	45
3.2.5	COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS NA CULTURA E PROCESSAMENTO DO ARROZ	45
3.3	TECNOLOGIAS DE VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE ARROZ.....	46
3.3.1	GASIFICAÇÃO.....	49
3.3.1.1	GASIFICAÇÃO DE PA	55
3.3.1.2	GASIFICAÇÃO DA CA	56
3.3.1.2.	GASIFICAÇÃO DE PLÁSTICOS	59
3.3.2	PIRÓLISE	61
3.3.2.1	PIRÓLISE DE PA.....	65
3.3.2.2	PIRÓLISE DE CA.....	71

3.3.2.3 PIRÓLISE DE PLÁSTICO.....	77
3.4 CÁLCULO DOS CUSTOS DE COLHEITA/RECOLHA E TRANSPORTE DOS RESÍDUOS DO CULTIVO E PROCESSAMENTO DE ARROZ.....	82
4. BARREIRAS E OPORTUNIDADES.....	95
5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO.....	101
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

Índice de Figuras

FIGURA 1.1. PALHA DE ARROZ (A); CASCA DE ARROZ (B)	2
FIGURA 1.2. RESÍDUOS DE PLÁSTICO RESULTANTES DO PROCESSO DE EMBALAMENTO DO ARROZ	3
FIGURA 1.3. PA A SER QUEIMADA NO CAMPO A CÉU ABERTO	6
FIGURA 2.1. INQUÉRITO ENVIADO ÀS ASSOCIAÇÕES DE PRODUTORES DE ARROZ	12
FIGURA 2.2. INQUÉRITO ENVIADO ÀS EMPRESAS DE PRODUÇÃO DE ARROZ	14
FIGURA 3.1. CICLO VEGETATIVO DA PLANTA DE ARROZ	18
FIGURA 3.2. CONSTITUENTES PRINCIPAIS DE UM GRÃO “PADDY” DE ARROZ	18
FIGURA 3.3. PRODUÇÃO DE ARROZ (*10 ³ T “PADDY”) EM ALGUNS PAÍSES EUROPEUS, NO ANO DE 2011	21
FIGURA 3.4. ESQUEMA DA FILEIRA DO ARROZ EM PORTUGAL.....	22
FIGURA 3.5. PRINCIPAIS ÁREAS DE ARROZAIAS EM PORTUGAL CONTINENTAL	23
FIGURA 3.6. EVOLUÇÃO DA ÁREA E DA PRODUTIVIDADE DA CULTURA DO ARROZ, EM PORTUGAL, ENTRE 1961 E 2009	24
FIGURA 3.7. EVOLUÇÃO DA ÁREA CULTIVADA COM ARROZ, EM PORTUGAL, ENTRE OS ANOS DE 2008 E 2012	24
FIGURA 3.8. EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ARROZ, EM PORTUGAL, ENTRE OS ANOS DE 2008 E 2012.....	25
FIGURA 3.9. EVOLUÇÃO DAS ÁREAS CULTIVADAS COM ARROZ, POR REGIÃO AGRÁRIA DE PORTUGAL CONTINENTAL, ENTRE 2008 E 2013.....	25
FIGURA 3.10. ÁREA CULTIVADA DE ARROZ (HA), EM PORTUGAL, NO ANO DE 2011, POR CONCELHOS E DISTRITOS PRODUTORES DE ARROZ.....	26
FIGURA 3.11. PRINCIPAIS RESÍDUOS OBTIDOS NO CULTIVO E PROCESSAMENTO DO ARROZ.....	27
FIGURA 3.12. PROCESSOS DE CONVERSÃO ENERGÉTICA DA CA.....	39
FIGURA 3.13. "PELLETS" DE CA.....	40
FIGURA 3.14. POLIESTIRENO, POLIPROPILENO E POLIETILENO	42
FIGURA 3.15. DIFERENTES FORMAS DE BIOMASSA DENSIFICADA: A) FARDOS, B) BRIQUETES, C) “PELLETS”	47
FIGURA 3.16. ESQUEMA DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS E PRODUTOS OBTIDOS.....	48
FIGURA 3.17. GASIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO	51
FIGURA 3.18. GASIFICADOR DE LEITO FIXO EM FLUXO ASCENDENTE.....	51
FIGURA 3.19. DIAGRAMA CONCEPTUAL DE UM GASIFICADOR DE CORRENTE DESCENDENTE	53
FIGURA 3.20. DIAGRAMA CONCEPTUAL DE UM GASIFICADOR DE CORRENTE ASCENDENTE	54

FIGURA 3.21. RENDIMENTO DO GÁS DE SÍNTESE NA GASIFICAÇÃO DA MISTURA DE PA COM LAMAS CONTENDO Fe/MN	56
FIGURA 3.22. COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE OBTIDO NA GASIFICAÇÃO DE CA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	58
FIGURA 3.23. COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE OBTIDO NA GASIFICAÇÃO DE “PELLETS” DE CA, EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	58
FIGURA 3.24. EFEITO DA MISTURA DE PINHO NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS. TEMPO DE REAÇÃO: 15 MIN, TEMPERATURA: 400°C; PRESSÃO: 0,41 MPa	65
FIGURA 3.25. RENDIMENTOS DE MATERIAL CARBONOSO, BIO-ÓLEO E GÁS A DIFERENTES VELOCIDADES DO VAPOR NA PIRÓLISE DE PA	66
FIGURA 3.26. RENDIMENTO DE MATERIAL CARBONOSO, BIO-ÓLEO E GÁS A DIFERENTES TEMPERATURAS NA PIRÓLISE DE PA.....	67
FIGURA 3.27. RENDIMENTO DOS DIFERENTES PRODUTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE PA	68
FIGURA 3.28. RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS EM PIRÓLISE LENTA DE PA	69
FIGURA 3.29. RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE DA PALHA SEM TRATAMENTO E DA PALHA TRATADA COM ÁCIDO FLUORÍDRICO (HF-PALHA) A DIFERENTES TEMPERATURAS	70
FIGURA 3.30. EFEITO DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS DURANTE A PIRÓLISE RÁPIDA DE PA	71
FIGURA 3.31. RELAÇÃO ENTRE A TEMPERATURA DE PIRÓLISE DE CA E O RENDIMENTO DOS PRODUTOS	73
FIGURA 3.32. VISCOSIDADE CINEMÁTICA VS TEMPERATURA	74
FIGURA 3.33. RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE EM FUNÇÃO DE DIFERENTES TEMPERATURAS	77
FIGURA 3.34. ESQUEMA DE PIRÓLISE DE PLÁSTICOS	78
FIGURA 3.35. EFEITO DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO DOS PRODUTOS OBTIDOS POR PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PE, PP, PS USADOS SEPARADAMENTE. RESULTADOS OBTIDOS PARA UMA PRESSÃO INICIAL DE 0,41 MPa E UM TEMPO DE REAÇÃO DE 30 MINUTOS	80
FIGURA 3.36. EFEITO DA COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS DE RESÍDUOS PLÁSTICOS NO PCS E MASSA VOLUMICA DOS COMPOSTOS GASOSOS. VALORES OBTIDOS PARA UMA TEMPERATURA DE 400°C, PRESSÃO INICIAL DE 0,41 MPa E TEMPO DE REAÇÃO DE 30 MINUTOS	80
FIGURA 3.37. RENDIMENTOS DOS PRODUTOS OBTIDOS PELO CRAQUEAMENTO DE RESÍDUOS DE PLÁSTICO.....	81

Índice de Tabelas

TABELA 1.1. POTENCIAL DO CONTEÚDO ENERGÉTICO DA PA E CA, EM 2005, NO BRASIL	4
TABELA 3.1. PRINCIPAIS CONTINENTES/PAÍSES PRODUTORES DE ARROZ, QUANTITATIVOS PRODUZIDOS, ÁREAS DE PRODUÇÃO E PRODUTIVIDADES, EM 2009	20
TABELA 3.2. VALORES DA SUPERFÍCIE CULTIVADA, PRODUÇÃO E PRODUTIVIDADE DOS CEREAIS COM MAIOR IMPORTÂNCIA AGRÍCOLA EM PORTUGAL, NO ANO 2006	21
TABELA 3.3. PRODUÇÃO DE ARROZ “PADDY”, PA E CA NO ANO DE 2009	27
TABELA 3.4. QUANTIDADES TOTAIS DOS DIFERENTES RESÍDUOS DA CULTURA E PROCESSAMENTO DO ARROZ, OBTIDAS ATRAVÉS DOS INQUÉRITOS REALIZADOS A 9 ASSOCIAÇÕES DE PRODUTORES E EMPRESAS DE PROCESSAMENTO DE ARROZ.....	28
TABELA 3.5. QUANTIDADES RELATIVAS DOS DIFERENTES RESÍDUOS TENDO EM CONTA A ÁREA E A PRODUÇÃO EFETIVA DE ARROZ, OBTIDAS ATRAVÉS DOS INQUÉRITOS REALIZADOS.....	29
TABELA 3.6. CUSTOS E LUCROS DOS DIFERENTES RESÍDUOS COM BASE NAS RESPOSTAS AOS INQUÉRITOS	30
TABELA 3.7. PRINCIPAIS DESTINOS DOS DIFERENTES TIPOS DE RESÍDUOS DA CULTURA E PROCESSAMENTO DO ARROZ, DEFINIDOS ATRAVÉS DOS INQUÉRITOS REALIZADOS A 9 ASSOCIAÇÕES DE PRODUTORES E EMPRESAS DE PROCESSAMENTO DE ARROZ.....	31
TABELA 3.8. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PA	32
TABELA 3.9. VALORES DE PCS E PCI DA PA	33
TABELA 3.10. CONCENTRAÇÃO DE METAIS NA PA	34
TABELA 3.11. COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DA CA	36
TABELA 3.12. VALORES DE PCS E PCI DA CA	37
TABELA 3.13. CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA CA	38
TABELA 3.14. RESUMO GLOBAL DA PRODUÇÃO DE ARROZ “PADDY”, DE CA E DO SEU POTENCIAL ENERGÉTICO NOS PRINCIPAIS CONTINENTES PRODUTORES E NO MUNDO.....	41
TABELA 3.15. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PLÁSTICOS PE, PP E PS	43
TABELA 3.16. ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DO PE, PP E PS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	44
TABELA 3.17. VALORES DE PCI E PCS DOS DIFERENTES TIPOS DE PLÁSTICOS	44
3.18. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA PA, CA E RESÍDUOS DE PLÁSTICO	45
TABELA 3.19. NECESSIDADES DE AR EM DIFERENTES PROCESSOS TERMOQUÍMICOS	49
TABELA 3.20. COMPARAÇÃO ENTRE GASIFICADORES DE LEITO FIXO E DE LEITO FLUIDIZADO..	52
TABELA 3.21. ANÁLISE ELEMENTAR DOS ÓLEOS OBTIDOS PELA LIQUEFAÇÃO DE PLÁSTICO	60
TABELA 3.22. PARÂMETROS QUE AFETAM A DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE	63
TABELA 3.23. CARACTERÍSTICAS DOS DIFERENTES TIPOS DE PIRÓLISE.....	64

TABELA 3.24. EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO FÍSICO DA PA NO RENDIMENTO DO GÁS DE PIRÓLISE.....	66
TABELA 3.25. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E PODER CALORÍFICO DO BIO-ÓLEO OBTIDO A 823,15 K (550°C) NA PIRÓLISE DE PA COM E SEM VAPOR.....	67
TABELA 3.26. CONDIÇÕES DA REAÇÃO DOS ENSAIOS DE PIRÓLISE DE PA.....	70
TABELA 3.27. RENDIMENTO DOS PRODUTOS LÍQUIDOS OBTIDOS NA PIRÓLISE DE CA A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	72
TABELA 3.28. PODER CALORÍFICO SUPERIOR DA CASCA DE ARROZ, DO RESÍDUO SÍLICO-CARBONOSO E DO BIO-ÓLEO, OBTIDOS NA PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ	72
TABELA 3.29. RESUMO DOS CUSTOS DE PIRÓLISE DE CA, EM EUROS.....	75
TABELA 3.30. COMPARAÇÃO DOS CUSTOS DOS PRODUTOS E DOS CUSTOS ENERGÉTICOS PARA DIFERENTES TAXAS DE ALIMENTAÇÃO	76
TABELA 3.31. DISTÂNCIA, TEMPO DESPENDIDO, CUSTO DE GASÓLEO E CUSTO DE PORTAGEM REFERENTE AOS DIFERENTES PERCURSOS, DESDE O LOCAL DE PRODUÇÃO DOS RESÍDUOS ATÉ AO LOCAL DA SUA VALORIZAÇÃO	83
TABELA 3.32. CUSTOS TOTAIS DE TRANSPORTE DA PA DESDE OS CONCELHOS DE PRODUÇÃO ATÉ AO CIRVER DA CHAMUSCA.....	85
TABELA 3.33. CUSTOS TOTAIS DE TRANSPORTE DA CA, DESDE OS CONCELHOS DE PRODUÇÃO ATÉ AO CIRVER DA CHAMUSCA.....	88
TABELA 3.34. CUSTOS TOTAIS DE TRANSPORTE DO PLÁSTICO DESDE OS CONCELHOS DE PRODUÇÃO ATÉ AO CIRVER DA CHAMUSCA.....	90
TABELA 3.35. CÁLCULO DO CUSTO COLHEITA/RECOLHA + CUSTO DE TRANSPORTE REFERENTE A CADA RESÍDUO E A CADA REGIÃO.....	93
TABELA 4.1. BARREIRAS E OPORTUNIDADES ASSOCIADAS À VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA, POR PIRÓLISE E GASIFICAÇÃO, DOS PRINCIPAIS RESÍDUOS PROVENIENTES DO CULTIVO E PROCESSAMENTO DO ARROZ, EM PORTUGAL	95

Simbologia e Abreviaturas

AAS – “Atomic absorption spectrometry” (espetrometria de absorção atômica)

A/F – “air/fuel” (ar/combustível)

AM – Aparas de madeira

ASPI – “American Society of Plastics Industry”

bs – Base seca

bslc – Base seca livre de cinzas

CA – Casca de arroz

CIRVER – Centro Integrado de Recuperação, Valorização e Eliminação de Resíduos

DL – Decreto-Lei

ER – “Equivalence Ratio” (razão de equivalência)

FCC- “Fluid catalytic cracking” (craqueamento catalítico fluido)

GEE – Gases com Efeito de Estufa

HDPE – “High density polyethylene” (polietileno de alta densidade)

ICP-AES – Espetrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

LER – Lista Europeia de Resíduos

MP – Misturas de plástico

m/m – Valor expresso em fração da massa

PA – Palha de arroz

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PE – Polietileno

PET – Politereftalato de etileno

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de vinilo

Tg – Teragrama

VALORFITO – Sistema Integrado de Gestão de Embalagens e Resíduos em Agricultura

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A cultura do arroz, *Oryza sativa* (L.), é uma cultura com mais de 6000 anos, que terá tido origem no continente asiático.

O arroz é um cereal rico em glúcidos e em proteínas, contendo aminoácidos considerados essenciais ao metabolismo humano, o que lhe confere um importante valor alimentar. É constituído por uma das formas de amido mais fáceis de digerir pelo metabolismo humano, sendo, por isso, um alimento essencial a uma alimentação saudável (Sousa, 2005).

É o segundo cereal mais produzido no mundo, estando a sua produção essencialmente centrada no continente asiático. É um alimento básico consumido mundialmente por mais de 2 mil milhões de pessoas. Estima-se que, em 2025, será consumido pelo dobro dos atuais consumidores (Furlan, 2009).

A nível europeu, Portugal é o país com a quarta maior produção e com o maior consumo de arroz, com cerca de $18 \text{ kg.pessoa}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ (Figueiredo, 2011).

Em Portugal, o cultivo do arroz é praticado, principalmente, por submersão. A preparação do terreno começa entre fevereiro e março, quando os terrenos são nivelados. Após esta fase, realiza-se a sementeira, a qual é efetuada, por norma, por avião. Para se evitar perdas significativas na dispersão por avião, as sementes são colocadas em água cerca de 48 horas antes da sementeira, para ganharem algum peso. A cultura cresce até meados de setembro, quando, antes da colheita, os canteiros são drenados para que as máquinas agrícolas possam entrar nos terrenos. Depois de colhidos, os grãos de arroz são transportados para secagem e armazenamento até serem processados (www.cotarroz.pt).

O Decreto-Lei (DL) nº 62/2000 define as características a que devem obedecer o arroz e a trinca de arroz destinados ao consumidor final, fixando os respetivos métodos de análise, tipos de classes comerciais e classificação das variedades. Este DL estabelece também as normas técnicas relativas à comercialização, acondicionamento e rotulagem do arroz e da trinca, mas não abrange os subprodutos da cultura do arroz (como a casca e a palha) que podem ser utilizados, por exemplo, em indústrias de produção de rações animais.

No cultivo e processamento do arroz são produzidos diferentes resíduos sólidos, com quantitativos muito variáveis. Os mais importantes são a palha de arroz (PA), a casca de arroz (CA) (Figura 1.1), plásticos de embalagens de produtos fitossanitários, adubos e fertilizantes, plásticos do produto final acabado (Figura 1.2), bem como cartão do processo de embalamento. A PA e a CA são dois subprodutos de origem vegetal cujas características químicas, nomeadamente o elevado teor em sílica, não facilitam a sua utilização como ração animal, embora este seja ainda um dos principais destinos destes subprodutos, a par das camas de animais.

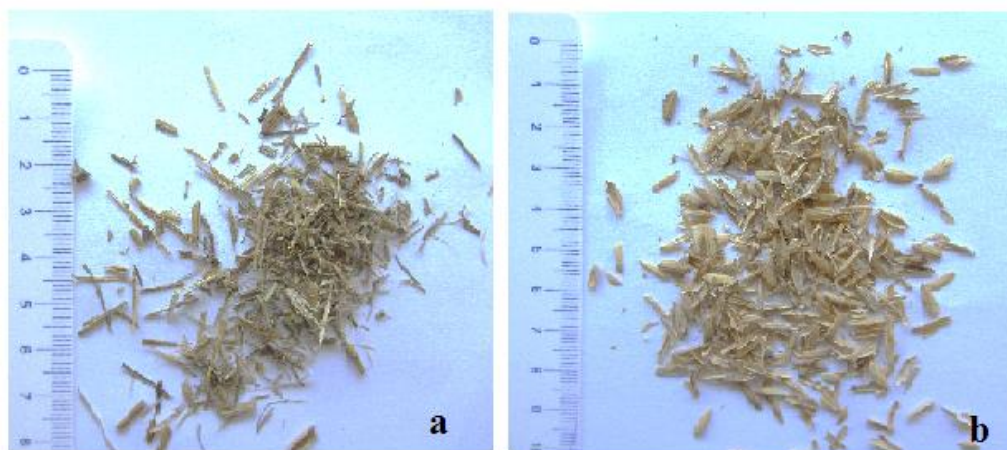


Figura 1.1. Palha de arroz (a); Casca de arroz (b) (Amostras obtidas no âmbito do projeto Ricevalor)

A utilização de biomassa para a produção de energia enquadra-se no conceito de desenvolvimento sustentável, porque permite a criação de emprego, dinamiza as atividades económicas e aumenta a matriz energética. A larga disponibilidade da biomassa é uma das vantagens da sua utilização, mas esta requer disponibilidade de solo e consumo de água, o que pode aumentar o seu valor económico e os impactos ambientais, prejudicando assim o seu uso (Henriques, 2009). Um dos benefícios da utilização de biomassa para valorização energética é o facto de o CO₂ contar como emissão neutra e por isso existir uma redução na contabilização das emissões produzidas (Kwong *et al.*, 2007). De um modo geral, a biomassa está disponível localmente por todo o globo, mas de modo muito disperso a nível regional o que dificulta a sua utilização (Asadullah, 2014).



Figura 1.2. Resíduos de plástico resultantes do processo de embalagem do arroz

Estima-se que, na Ásia, 730 Tg de biomassa sejam queimadas ao ar livre, dos quais 250 Tg são resíduos agrícolas (Gadde *et al.*, 2009). Na Índia, 80 % da biomassa é utilizada pela maioria das pessoas para a produção de calor para cozinhar (Asadullah, 2014). Estima-se que cerca de 48% dos 22 Mt de resíduos de PA anuais, produzidos na Tailândia, são sujeitos a queima a céu aberto. O aumento da produção de energia, neste país asiático, a partir do aumento da utilização da PA de 8,5 Mt para 14,3 Mt, poderia resultar numa redução total de emissões de GEE de 7,8 para 13,2 Mt CO₂ eq. (Delivand *et al.*, 2011). Apesar dos avanços tecnológicos, a produção de energia através de fontes renováveis ainda é mais dispendiosa do que a energia obtida através da utilização dos combustíveis fósseis (Henriques, 2009). Esta é uma barreira económica efetiva à utilização de fontes renováveis. Contudo, as vantagens ambientais devem também ser equacionadas nos processos de produção de energia a partir de fontes renováveis, em especial quando são utilizados resíduos que habitualmente não são submetidos a nenhuma processo de valorização.

Na Tabela 1.1 apresenta-se o potencial do conteúdo energético dos subprodutos provenientes da produção e processamento do arroz no Brasil. A PA tem maior potencial energético e por norma é o subproduto menos considerado para valorização, sendo muitas vezes queimada a céu aberto sem qualquer tipo de controlo de emissões. Nos países em desenvolvimento, grandes quantidades de resíduos agrícolas são utilizados, tanto como matéria-prima para a indústria de papel, como para a alimentação animal (Pütün *et al.*, 2004).

Tabela 1.1. Potencial do conteúdo energético da PA e CA, em 2005, no Brasil (Henriques, 2009)

Resíduos da produção de arroz	Potencial de conteúdo energético (10 ⁶ MWh.ano ⁻¹)
PA	252,78
CA	38,10

Um dos mais importantes desafios na geração de energia através da biomassa é o transporte da mesma desde a sua origem até ao local da unidade de conversão. Os dois principais problemas do transporte são a humidade excessiva da biomassa e a sua baixa densidade. Em Espanha, a média de custos de extração da biomassa foi estimada em \$27.6 t⁻¹ (20,12€·t⁻¹) para resíduos agrícolas e \$59.6 t⁻¹ (43,44€·t⁻¹) para resíduos florestais. Já em Portugal, um dos países com o custo mais baixo, os valores estimados são de \$25.7 t⁻¹ (18,73€·t⁻¹) e \$32.9 t⁻¹ (23,98 €·t⁻¹) para resíduos agrícolas e para resíduos florestais, respetivamente (Asadullah, 2014).

A cultura do arroz será sustentável durante muitos anos e por isso os seus resíduos estarão disponíveis durante muito tempo (Lim *et al.*, 2012). A produção mundial anual de CA equivale a mais de 120 milhões de toneladas (Yoon *et al.*, 2012). Só a China, em 2003, produziu cerca de 50 milhões de toneladas de CA, tendo o valor subido para 54 milhões de toneladas num período de um ano. A utilização da CA em processos de valorização energética pode gerar um lucro para o agricultor, para além de minimizar um problema ambiental (Kwong *et al.*, 2007).

Segundo o DL n° 73/2011 de 5 de Setembro, diploma que estabelece o regime jurídico para a gestão de resíduos, um resíduo é qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os que se encontram identificados na Lista Europeia de Resíduos (LER), que foi aprovada pela decisão da Comissão 2000/532/CE, de 3 de Maio (alterada pelas Decisões da Comissão 2001/118/CE, de 16 de Janeiro e 2001/119/CE, de 22 de Janeiro e 2001/573/CE, do Conselho, de 23 de Julho). A LER é legislada, a nível nacional, pela Portaria n° 209/2004 e nela vigoram os códigos correspondentes a cada resíduo. O código 02 01 03 é relativo aos resíduos de tecidos vegetais, onde se incluem a CA e a PA. O código 15 01 02 diz respeito aos resíduos de embalagens de plástico e o código 15 01 10* diz respeito as embalagens contendo ou contaminadas por resíduos de substâncias perigosas. Os resíduos em estudo na presente dissertação enquadram-se nestas categorias de resíduos.

A gestão de resíduos é atualmente um dos grandes desafios da humanidade. A sua utilização em processos de conversão térmica pode diminuir a emissão de gases com efeito de estufa (GEE) em comparação com os combustíveis fósseis, e permite reduzir a dependência destes combustíveis, sendo benéfico a nível ambiental, económico e social (Diniz, 2005).

Os resíduos produzidos no cultivo e processamento do arroz podem ser eventualmente sujeitos a valorização energética, com a aplicação das tecnologias de combustão, gasificação ou pirólise, podendo estas diminuir o volume de resíduos e os custos energéticos associados aos processos de refinação do arroz.

Com o objetivo de se avaliar a valorização da PA, da CA e dos plásticos produzidos na cultura e processamento do arroz foi realizado o projeto Ricevalor. Este projeto é financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, do Ministério do Ensino e Ciência, e nele participam o Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), a Faculdade de Ciências e Tecnologias (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL) e a empresa Orivárzea. Neste projeto pretende-se comparar a gasificação e a pirólise como tecnologias de valorização energética de biomassa e resíduos, tendo em conta aspetos técnicos, económicos e ambientais. O objetivo final é determinar a melhor opção para a valorização energética destes resíduos gerados pelos produtores de arroz em Portugal. Em termos gerais, pretende-se selecionar um processo que satisfaça o agricultor e o ambiente, de modo a resolver um problema real da agricultura portuguesa e da produção de arroz, a nível mundial.

Para se saber se uma biomassa ou um resíduo pode ser valorizado há que se ter em conta a quantidade produzida, o seu valor económico, a dependência dos mercados, a concentração geográfica, as propriedades físico-químicas e a disponibilidade das tecnologias de valorização (Duarte *et al.*, 2007).

A gasificação e a pirólise da CA têm sido objeto de estudo em diversos trabalhos, como por exemplo Calvo *et al.* (2012) e Pütün *et al.* (2004). A gasificação de biomassa é uma das tecnologias mais promissoras, devido à sua capacidade de converter rapidamente grandes quantidades e vários tipos de biomassa num gás de síntese (“syngas”) que é facilmente armazenável e transportável (Calvo, *et al.*, 2012). A PA é muitas vezes queimada no campo, a céu aberto, originando elevadas emissões de GEE (Figura 1.3) (Gadde *et al.*, 2009).



Figura 1.3. PA a ser queimada no campo a céu aberto (Gadde *et al.*, 2009)

Em Portugal, de acordo com as respostas obtidas nos inquéritos realizados às indústrias de processamento de arroz, a CA é utilizada em rações animais, o plástico proveniente dos produtos fitossanitários segue maioritariamente para o sistema Valorfito, enquanto que os plásticos do embalamento do produto acabado seguem para reciclagem convencional, tal como o cartão. Conclui-se assim que não existe, em Portugal, qualquer tipo de valorização energética dos principais subprodutos gerados na cultura e processamento do arroz.

1.2 Objetivos da presente dissertação

O objetivo principal da presente dissertação foi a identificação das barreiras e oportunidades técnicas e económicas relacionadas com a valorização energética, por pirólise e gasificação, dos resíduos produzidos na produção e processamento do arroz em Portugal. Para se atingir este objetivo principal, foram definidos os seguintes objetivos secundários:

- a. Identificação e quantificação das áreas de arroz cultivadas em Portugal;
- b. Quantificação da produção de arroz, a nível nacional e por região produtora de arroz;
- c. Identificação e quantificação do tipo de resíduos produzidos na produção e no processamento do arroz;
- d. Quantificação dos custos e/ou dos lucros associados aos diferentes tipos de resíduos, relativamente ao produtor do resíduo;
- e. Identificação das propriedades físicas e químicas dos resíduos resultantes da produção e processamento do arroz;

- f. Caracterização das tecnologias de valorização energética consideradas no projeto Ricevalor (gasificação e pirólise), identificando vantagens e desvantagens de cada uma delas face às características de cada resíduo.

1.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se uma breve introdução ao tema, explicando-se sucintamente o enquadramento e as bases do trabalho. De seguida apresenta-se detalhadamente a metodologia utilizada, explicando-se os meios e processos de pesquisa da informação utilizados no decorrer deste trabalho. No terceiro capítulo apresentam-se os principais resultados obtidos nesta dissertação. No quarto capítulo é apresentada uma súmula das principais barreiras e oportunidades à valorização dos resíduos da cultura e processamento do arroz que foram identificadas na presente dissertação. No último capítulo são apresentadas as principais conclusões.

2. Metodologia

Para se efetuar a identificação das barreiras e oportunidades técnico-económicas associadas à valorização dos resíduos da produção e processamento do arroz, recorreu-se a duas fontes principais de informação: realização de uma pesquisa bibliográfica sistemática a bases de dados de cariz científico e realização de dois inquéritos diferentes a associações de produtores e a empresas de processamento de arroz.

2.1 Pesquisa bibliográfica sistemática

A pesquisa bibliográfica sistemática teve como objetivo principal reunir o máximo de informação sobre (i) a cultura do arroz, (ii) a produção de resíduos provenientes desta cultura e do processamento do arroz, e (iii) a sua valorização energética.

Esta pesquisa incidiu sobre os seguintes tipos de documentos: teses de doutoramento, dissertações de mestrado, artigos científicos referenciados em bases de dados internacionais e documentos técnico-científicos de entidades internacionais. Foram consultadas as seguintes bases de dados técnicas, científicas e legislativas:

- a. B-on – <http://www.b-on.pt/>
- b. Science Direct – <http://www.sciencedirect.com>
- c. SpringerLink – <http://link.springer.com/>
- d. Google Académico – <http://scholar.google.pt>
- e. Instituto Nacional de Estatística – <http://www.ine.pt/>
- f. Food and Agriculture Organization – <http://www.fao.org/home/en/>
- g. Instituto Geográfico Português – <http://www.igeo.pt/>

- h. Repositório da UNL – <http://run.unl.pt>
- i. Repositório do LNEG – <http://repositorio.lneg.pt/>
- j. Diário da República Eletrónico - <http://www.dre.pt/>

A pesquisa foi realizada em inglês e português, para o período temporal de 2000 a 2014, sem nenhuma restrição geográfica, mas com enfoque em Portugal. Na realização da pesquisa foram utilizadas as seguintes palavras-chave:

- a. Rice / Arroz
- b. Rice husk /casca de arroz
- c. Rice straw/ palha de arroz
- d. Productivity / Produtividade
- e. Waste / Resíduo
- f. Energy recovery / Recuperação de energia
- g. Gasification / Gasificação
- h. Pyrolysis / Pirólise
- i. Energy / Energia
- j. Plastic / Plásticos
- k. Combinações entre as palavras anteriores tais como “gasification of rice husk” ou “energy recovery from pyrolysis of rice straw”

2.2 Inquéritos

Com o objetivo de se identificar e quantificar os resíduos que provêm do cultivo e processamento do arroz em Portugal, elaboraram-se dois inquéritos a ser preenchidos por associações de produtores e por empresas de processamento de arroz.

Para identificar as empresas de processamento e as associações de produtores de arroz existentes em Portugal efetuou-se uma pesquisa nos distribuidores de arroz, em bases de dados, nomeadamente o Google e as Páginas Amarelas “online” e contactos pessoais com administradores de associações de produtores de arroz. Foram identificadas, no total, 10 empresas de processamento e associações de produtores. A distinção entre associações de produtores e empresas de processamento foi realizada em função da sua posição no mercado, isto é, se vendem o arroz diretamente a empresas de distribuição ou se vendem o arroz a fábricas de processamento. As primeiras foram identificadas como empresas de processamento e as segundas como associações de produtores.

Deste conjunto de 10 associações e empresas, apenas foi possível consultar 9 (2 associações de produtores e 7 empresas de processamento). Há que salientar que algumas empresas também possuem

associados, pelo que, para além de processarem o arroz também o cultivam e prestam auxílio a produtores. Apesar de terem funções semelhantes a associações de produtores, estas organizações foram consideradas na presente dissertação como empresas de processamento de arroz.

Todas as associações e empresas foram contactadas, previamente, via telefónica, no sentido de se definir a melhor forma de lhes fazer chegar o inquérito. Neste contacto aproveitou-se para se explicar os objetivos do projeto e do inquérito. Nas Figuras 2.1 e 2.2 apresentam-se cópias dos inquéritos enviados para as associações de produtores e para as empresas de processamento de arroz, respetivamente. Os inquéritos diferem sobretudo em três pontos fundamentais: onde são produzidos os diferentes tipos de resíduos (no campo, pelos produtores, ou nas empresas, durante o processamento e embalagem), quantos produtores de arroz são representados por cada associação existente e quais as empresas que possuem área plantada.

Das associações e empresas contactadas, foram obtidas 6 respostas (5 empresas e uma associação). Os inquéritos recebidos das associações e das empresas que têm produtores associados são representativos de uma área plantada de 11260 ha, que representa cerca de 37,53% da área total plantada em 2013 (30000 ha). Das respostas obtidas, três empresas situam-se na região de Lisboa e Vale do Tejo, duas entidades pertencem a região do Alentejo e uma empresa pertence a região Centro. Das cinco empresas que responderam, três possuem área cultivada de arroz. As restantes são apenas empresas de processamento que contratualizam a compra de arroz a produtores.

Questionário as Associações de Produtores de Arroz				QAP2
<p>O LNEG e a FCT como entidades de investigação juntaram-se num projeto de pesquisa para a valorização dos resíduos da produção e do processamento de arroz-RICEVALOR sendo o projecto financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia. Com este questionário, pretendemos obter alguma informação, que consideramos necessária, junto das associações de produtores de arroz. Este questionário é para fins investigativos e por isso será anónimo, não sendo revelada a identidade da associação questionada em nenhuma parte da investigação.</p>				
<p>1. Selecciona a região agrícola a qual pertence a associação que representa?</p>				
Centro	Lisboa e Vale do Tejo	Alentejo	Algarve	
<p>2. Qual é o número de associados que a associação que representa?</p> <p>_____</p>				
<p>2.1. Qual é a percentagem de associados em relação ao total de produtores existentes?</p> <p>_____</p>				
<p>3. Qual a área média de produção de arroz que a associação representa?</p> <p>_____</p>				
<p>4. Qual a quantidade média de grãos de arroz produzida por ano?</p> <p>_____</p>				
<p>5. Quais são as quantidades médias de resíduos produzidos na cultura, colheita e transporte do arroz? Qual é o destino desses resíduos? Quais são os custos ou lucros associados a esses resíduos?</p>				
Resíduos/ Dividendos	Quantidade média produzida (toneladas/ano)	Custos (€/tonelada de resíduo)	Lucros (€/tonelada de resíduo)	Destino dado ao resíduo
Palha de arroz				
Plásticos especiais (adubos, fertilizantes, pesticidas)				

Figura 2.1. Inquérito enviado às associações de produtores de arroz (continua)

6. Quais são as quantidades médias de resíduos produzidos na transformação do arroz? Qual é o destino desses resíduos? Quais são os custos ou lucros associados a esses resíduos?

Resíduos/ Dividendos	Quantidade média produzida (toneladas/ano)	Custos (€/tonelada de resíduo)	Lucros (€/tonelada de resíduo)	Destino dado ao resíduo
Casca de arroz				
Plásticos comuns (embalagens ou outros)				
Cartão				

7. Indique se existem outros resíduos, se sim quais, que advém do processo de produção de arroz?

Obrigada pela sua colaboração!

Investigadores responsáveis:

Eng. Cassandra Carvalho- esm.carvalho@campus.fct.unl.pt

Prof. Nuno Lapa - ncsn@fct.unl.pt

Figura 2.1. (cont.)

Questionário às Empresas de Produção de Arroz

QAP2

O Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) e a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL) juntaram-se num projeto de investigação tendo em vista a valorização energética dos subprodutos (resíduos) da produção e do processamento de arroz. Este projeto designa-se por RICEVALOR e é financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Com o presente questionário pretende-se obter alguma informação junto das empresas que embalam e/ou produzem arroz sobre as dificuldades que podem ser encontradas na valorização dos subprodutos da produção e processamento do arroz.

Os resultados obtidos no presente inquérito destinam-se exclusivamente para fins de investigação no projeto RICEVALOR. A identidade das empresas nunca será revelada em nenhuma parte da investigação.

1. Identifique com um X a região agrária na qual a sua empresa/fábrica se situa?

Centro	Lisboa e Vale do Tejo	Alentejo	Algarve

2. Qual a quantidade média de grãos de arroz produzida por ano na fábrica que representa?

3. A sua empresa possui campos de produção de arroz? Se sim onde se situam e qual a sua dimensão (hectares).

4. Subprodutos (resíduos) produzidos na cultura, colheita e transporte do arroz

Resíduos/ Dividendos	Quantidade média produzida (toneladas/ano)	Destino dado ao resíduo	Custos (€/tonelada de resíduo)	Lucros (€/tonelada de resíduo)
Palha de arroz				
Plásticos de embalagens de adubos, fertilizantes, pesticidas, ou outros fatores de produção				

Figura 2.2. Inquérito enviado às empresas de produção de arroz (continua)

5. Subprodutos (resíduos) produzidos no processamento e embalamento do arroz

Resíduos/ Dividendos	Quantidade média produzida (toneladas/ano)	Destino dado ao resíduo	Custos (€/tonelada de resíduo)	Lucros (€/tonelada de resíduo)
Casca de arroz				
Plásticos do embalamento do arroz				
Cartão				

6. Indique se são produzidos outros resíduos. Em caso positivo, indique-os.

Obrigada pela sua colaboração!

Investigadores responsáveis pelo presente questionário:

Eng. Cassandra Carvalho (Contacto: csn.carvalho@campus.fct.unl.pt; tlm: 918390413)

Prof. Nuno Lapa (Contactos: email ncsn@fct.unl.pt; tlm: 919054517)

Figura 2.2. (cont.)

3. Resultados e Discussão

3.1 Cultura, produções e consumos de arroz

3.1.1 O arroz e o seu cultivo

A espécie *Oryza sativa* (L.) é a gramínea mais cultivada em todo o mundo, tendo duas subespécies: a índica e a japónica. Estas subespécies são cultivadas de acordo com as características do solo, água e clima do local onde é realizada a plantação (Figueiredo, 2011).

O arroz necessita de uma elevada exposição solar para o seu desenvolvimento (Diniz, 2005). A temperatura ótima para a germinação da planta encontra-se entre os 293,15 K e os 308,15 K (20° C -35° C). Este é um dos parâmetros mais importantes no crescimento da planta, tendo influência desde o período vegetativo até ao período de maturação (Figueiredo, 2011).

É habitual considerarem-se, no ciclo de vida do arroz, três períodos sequenciais de desenvolvimento: i) o período vegetativo - da germinação até ao início da formação da panícula; ii) o período reprodutivo – do início da formação da panícula até à floração; iii) o período de maturação - da floração até ao amadurecimento (Castelo, 2007). Na Figura 3.1 apresenta-se o ciclo vegetativo da planta do arroz.

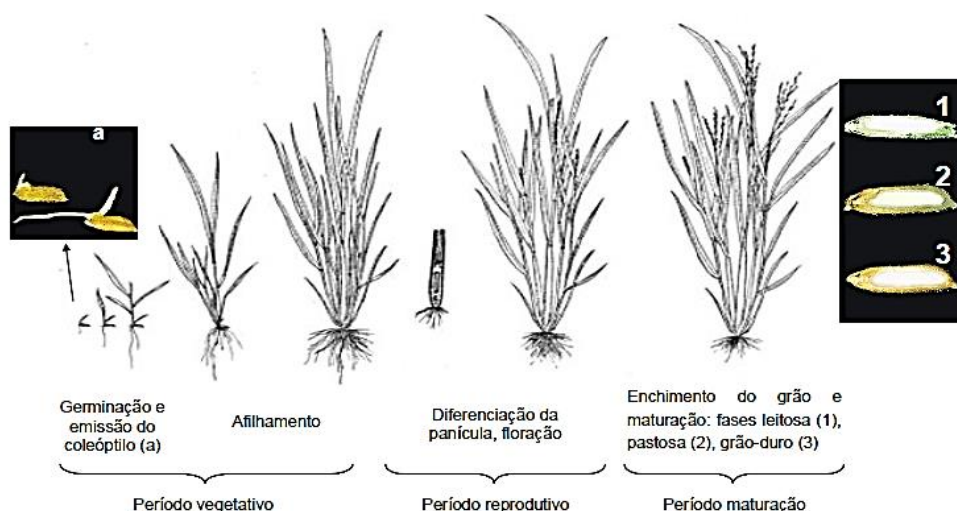


Figura 3.1. Ciclo vegetativo da planta de arroz (Figueiredo, 2011)

A gramínea possui folhas longas (entre 50 a 100 cm), com uma espessura que varia entre 2 e 2,5 cm. A semente é um grão com 5 a 12 mm de comprimento e com 2 a 3 mm de espessura (Henriques, 2009). A planta pode atingir 1 metro de altura e o seu crescimento dura entre 3 a 6 meses, dependendo da espécie e das condições de cultura. Na sua colheita é obtido o grão com casca (mais conhecido como “paddy”). Cada grão pesa entre 10 a 45 mg (base seca - bs) e a casca representa cerca de 20% do peso seco total (2 a 9 mg bs). No processamento do arroz, a casca é removida, constituindo esta um subproduto. O grão com farelo é denominado por arroz integral. Ao retirar-se o farelo, que representa cerca de 10% do peso seco total do grão (1 a 4,5 mg bs), obtém-se o grão de arroz. Este é posteriormente branqueado, sendo esta a forma mais comum para o seu consumo alimentar (Sousa, 2005), embora também exista algum consumo de arroz integral. Na Figura 3.2 apresentam-se as diferentes partes de um grão “paddy” de arroz.



Figura 3.2. Constituintes principais de um grão “paddy” de arroz (Sousa, 2005)

O cultivo do arroz é efetuado sobretudo por alagamento, tendo esta forma de cultivo consequências ao nível das alterações químicas, físicas e biológicas do solo. Este procedimento tem vantagens ao

nível do aumento da disponibilidade do fósforo (P) e da neutralidade do pH, mas tem também desvantagens ao nível da emissão de GEE, devido à produção e emissão de metano (CH_4), e da diminuição da solubilidade do cobre (Cu) e do zinco (Zn), podendo conduzir a carências minerais nas plantas.

Sob o ponto de vista das emissões de GEE, os campos de arroz emitem entre 25 a 50 Tg.ano^{-1} de CH_4 , o qual é originado pela decomposição anaeróbia dos compostos orgânicos existentes no solo. A incorporação dos resíduos, como por exemplo a palha, no solo que irá ser alagado na cultura seguinte, aumenta a emissão de CH_4 em cerca de três vezes mais do que na situação em que os resíduos são retirados do campo de cultivo (Figueiredo, 2011).

3.1.2 Produção e consumo de arroz no mundo

O arroz é o segundo cereal mais produzido no mundo, logo a seguir ao milho. O seu cultivo abrange cerca de 9% da terra arável mundial, sendo produzido em 112 países. Os principais países exportadores são a Índia, o Vietname, a Tailândia, o Paquistão e os Estados Unidos da América. Os principais países importadores são a Nigéria, a China, a Indonésia e as Filipinas (Almeida e Marques, 2013). Só a China e a Índia contribuem praticamente com metade da produção mundial de arroz (Gadde *et al.*, 2009).

O arroz é uma planta rica em ferro, vitamina B1 e ácido fólico (Almeida e Marques, 2013). É um alimento pobre em gorduras e rico em proteínas, tendo um baixo teor de celulose e um alto valor vitamínico (Sousa, 2005). É consumido um pouco por todo o mundo e por todas as classes sociais, sendo de extrema importância em várias sociedades, como por exemplo na sociedade chinesa (Figueiredo, 2011).

Em relação ao consumo de arroz, este cereal é consumido essencialmente nos países onde é produzido, tendo pouca importância no mercado das importações e exportações. Na Ásia, o consumo *per capita* chega aos 80 $\text{kg.pessoa}^{-1}.\text{ano}^{-1}$, enquanto na Europa e América do Norte, este valor diminui para cerca de 10 $\text{kg.pessoa}^{-1}.\text{ano}^{-1}$ (Figueiredo, 2011).

Na Tabela 3.1 apresentam-se as produções mundiais, áreas cultivadas e produtividades das culturas de arroz, registadas em 2009. O país que apresentou a maior produtividade de arroz foi o Egito, com um valor de 10,0 t.ha^{-1} , enquanto a Índia foi o país que apresentou a produtividade mais baixa, não tendo chegado a 3 t.ha^{-1} (Figueiredo, 2011).

Tabela 3.1. Principais continentes/países produtores de arroz, quantitativos produzidos, áreas de produção e produtividades, em 2009 (Figueiredo, 2011)

Continente/País	Produção (*10 ⁶ t)	Área (*10 ⁶ ha)	Terra arável (*10 ⁶ ha)	Produtividade (t.ha ⁻¹)
África	24,4	10,0	222,80	2,44
América	38,2	7,3	365,43	5,25
Ásia	611,7	143,4	470,28	4,36
Europa	4,1	0,7	276,99	6,14
Oceânia	0,3	0,0	45,02	8,03
China	197,3	29,9	108,6	6,59
Índia	131,3	44,1	158,1	2,98
Indonésia	64,4	12,9	22,0	5,00
Brasil	12,6	2,9	61,0	4,37
Japão	10,6	1,6	4,3	6,52
EUA	10,0	1,3	170,5	7,94
Egito	7,5	0,8	2,8	10,0

Almeida e Marques (2013) indicam estimativas de produção de arroz e produtividades na Europa um pouco diferentes das que são apresentadas por Figueiredo (2011) (Tabela 3.1). Segundo Almeida e Marques (2013), estima-se que a produção total anual de arroz, na Europa, seja atualmente de cerca de 4,4 Mt.ano⁻¹, sendo a produtividade média das plantações de 5,8 t.ha⁻¹.ano⁻¹.

Na Figura 3.3 apresenta-se a produção de arroz nalguns países europeus, no ano de 2011. Verifica-se que a Itália, com uma produção de cerca de 1,5*10⁶ t, foi o país europeu com a maior produção de arroz, seguido pela Espanha, que não chegou a 1,0*10⁶ t.

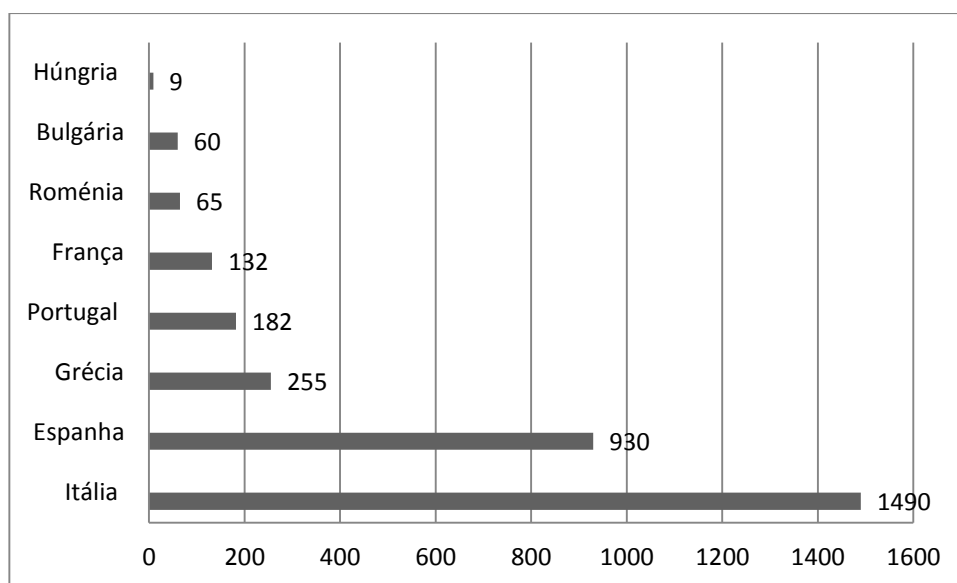


Figura 3.3. Produção de arroz (*10³ t “paddy”) em alguns países Europeus, no ano de 2011 (Almeida e Marques, 2013)

3.1.3 Produção de arroz em Portugal

Em Portugal, o arroz é o cereal com a terceira maior produção absoluta anual, a seguir ao milho e ao trigo, e com a maior produtividade do conjunto de todos os cereais produzidos no país. Estes factos são visíveis na Tabela 3.2, onde se apresentam as áreas cultivadas, as produções e as produtividades de vários cereais, para o ano de 2006. O arroz foi, em 2006, o cereal que, apesar de ter uma das menores áreas de cultivo, apresentou a maior produção por unidade de área.

Tabela 3.2. Valores da superfície cultivada, produção e produtividade dos cereais com maior importância agrícola em Portugal, no ano 2006 (Castelo, 2007)

Cereais	Área (ha)	Produção (t)	Produtividade (kg.ha ⁻¹)
Trigo	104 684	249 610	2 384
Centeio	23 476	23 802	1 014
Aveia	53 674	87 108	1 623
Cevada	44 154	105 547	2 390
Milho	102 746	534 700	5 204
Arroz	25 392	148 673	5 855

Apesar da elevada produção de arroz, Portugal importa, anualmente, cerca de 80000 t de arroz, principalmente dos tipos agulha e *basmati*, sendo apenas autossuficiente em arroz carolino (Almeida e Marques, 2013).

O processo industrial de processamento do arroz “paddy” é constituído por duas etapas: (i) o descasque e (ii) o branqueamento. Nestes processos ocorre a quebra de uma determinada percentagem de grãos de arroz, de onde resulta o arroz “trinca”. A taxa de quebra do arroz é variável, sendo este o principal critério do rendimento industrial, em média 15% do grão de arroz é perdido para trinca (Sousa, 2005).

Na Figura 3.4 apresenta-se o esquema da fileira do arroz em Portugal, encontrando-se representadas as quantidades de arroz importado e produzido, bem como as quantidades resultantes de cada fase do seu processamento. Os valores apresentados estão relacionados com médias relativas ao período de 2005 a 2012.

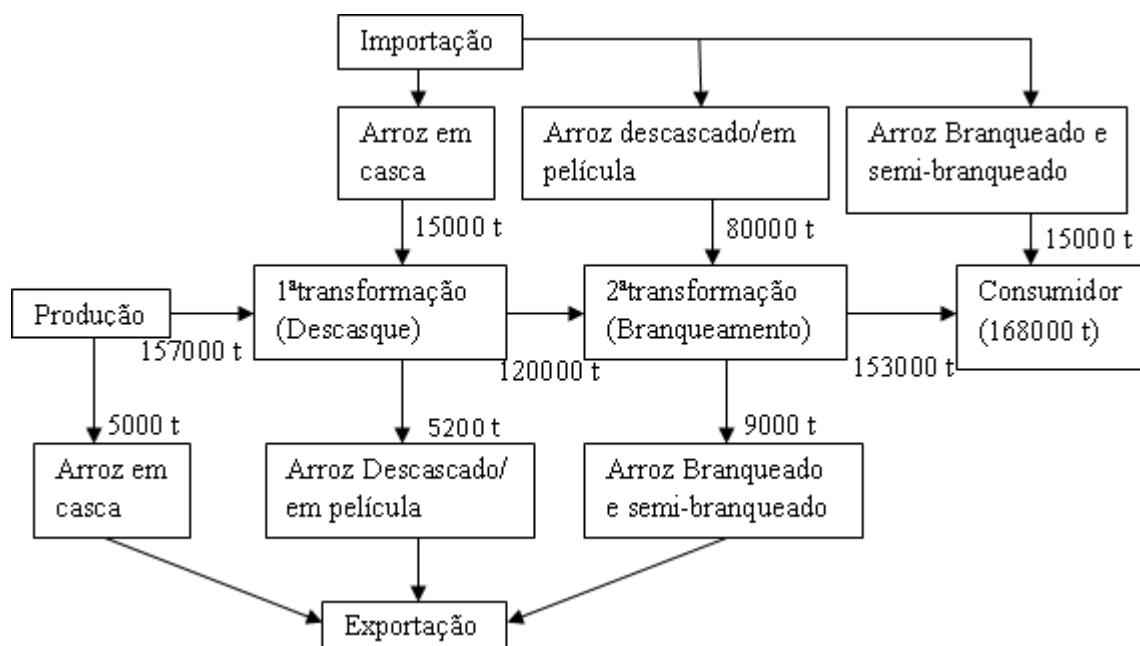


Figura 3.4. Esquema da fileira do arroz em Portugal (Ministério da Agricultura e do Mar, 2014)

Como já se referiu anteriormente, o arroz é cultivado, em Portugal, por submersão, principalmente em terrenos aluvionares situados ao longo das margens de rios (Castelo, 2007). Na Figura 3.5 apresentam-se as principais áreas de cultivo de arroz, em Portugal Continental. Estas áreas encontram-se na zona litoral, em bacias hidrográficas de alguns dos principais rios nacionais (Sado e Mondego) ou que atravessam o território nacional (Tejo).

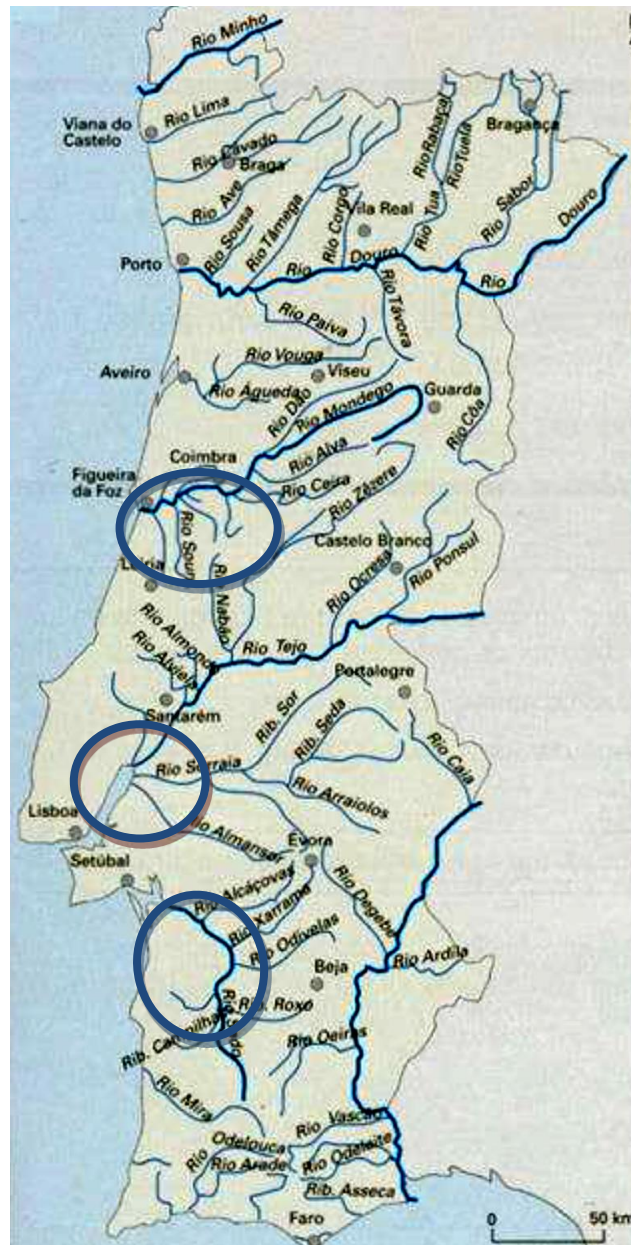


Figura 3.5. Principais áreas de arrozais em Portugal continental (Almeida e Marques, 2013)

Com o objetivo de se avaliar a evolução, ao longo do tempo, da cultura do arroz em Portugal, apresenta-se na Figura 3.6 a área e a produtividade desta cultura, entre os anos de 1961 e 2009. A área cultivada tem diminuído, mas a produtividade tem aumentado. Este aumento da produtividade pode ser justificado pela melhoria das técnicas agrícolas e das tecnologias utilizadas na produção (Figueiredo, 2011).

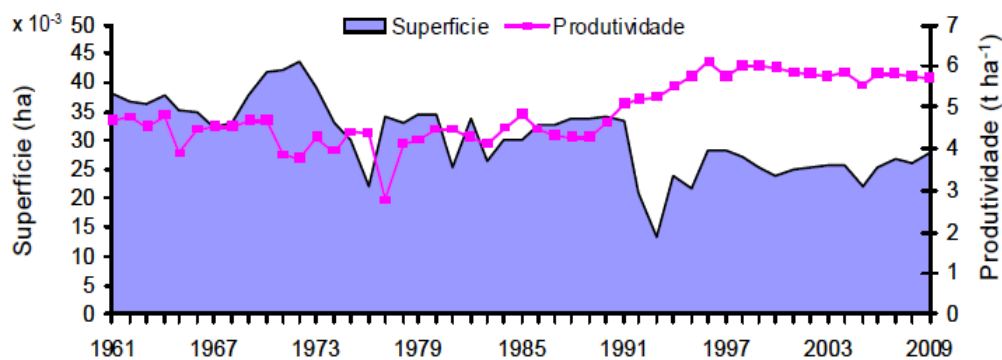


Figura 3.6. Evolução da área e da produtividade da cultura do arroz, em Portugal, entre 1961 e 2009 (Figueiredo, 2011)

Na Figura 3.7 apresenta-se a área cultivada com arroz, em Portugal, entre os anos de 2008 e 2012. O ano de 2011 foi o que apresentou a maior área plantada, com um pouco mais de 30000 ha, representando um aumento de cerca de 5000 ha relativamente ao ano de 2008.

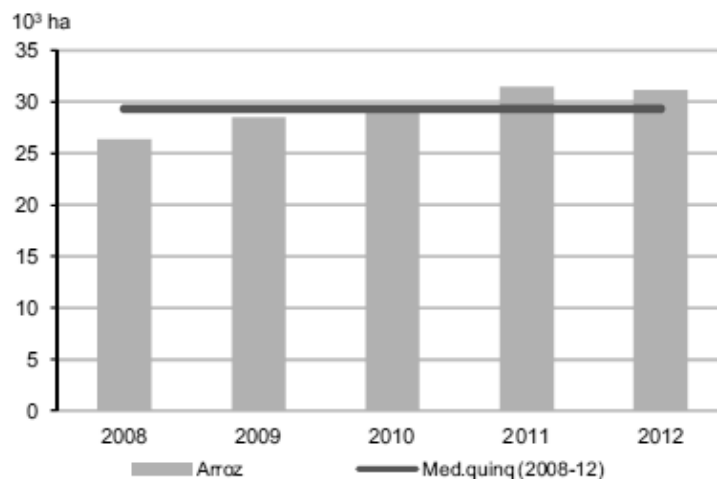


Figura 3.7. Evolução da área cultivada com arroz, em Portugal, entre os anos de 2008 e 2012 (a linha representa a média do quinquénio) (INE, 2012)

Na Figura 3.8 apresenta-se a evolução da produção de arroz, em Portugal, para o mesmo período temporal que foi considerado na Figura 3.7. O ano de 2012 foi aquele que apresentou a maior produção de arroz, evidenciando assim uma maior produtividade do que no ano de 2011, dado que a área plantada diminuiu ligeiramente entre os anos de 2011 e 2012.

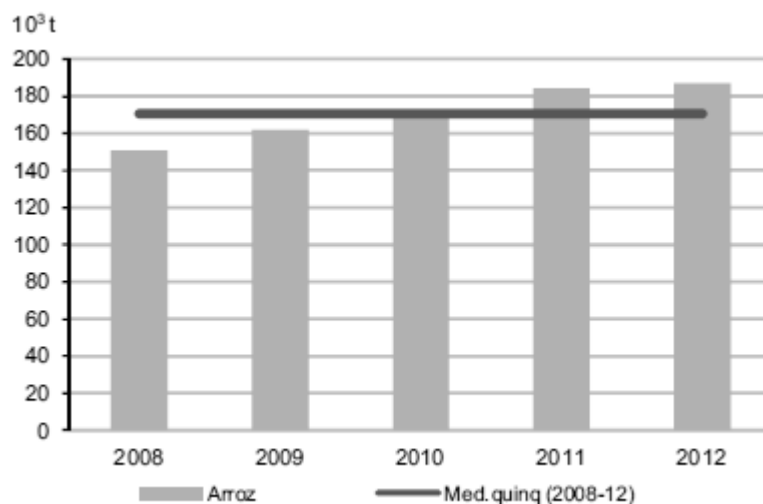


Figura 3.8. Evolução da produção de arroz, em Portugal, entre os anos de 2008 e 2012 (a linha representa a média do quinquénio) (INE, 2012)

Na Figura 3.9 apresenta-se a evolução das áreas cultivadas com arroz, entre 2008 e 2013, por região agrícola. A região de Lisboa e Vale do Tejo foi a que apresentou as maiores áreas cultivadas, à exceção do ano de 2008, com valores compreendidos entre 10000 ha e cerca de 15000 ha, seguindo-se o Alentejo, com valores compreendidos entre 8900 e 9500 ha.

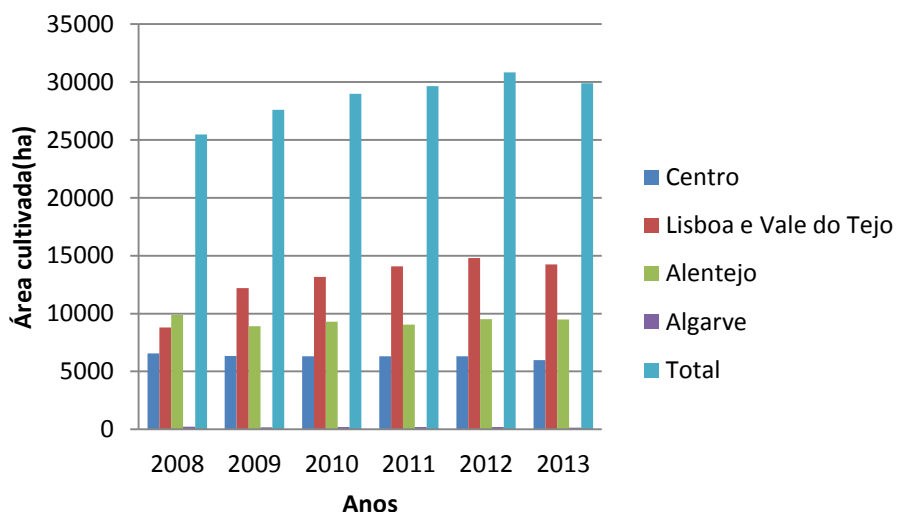


Figura 3.9. Evolução das áreas cultivadas com arroz, por região agrícola de Portugal continental, entre 2008 e 2013 (AOP, 2013)

Na Figura 3.10 apresenta-se a distribuição da área cultivada de arroz nos diferentes distritos e concelhos de Portugal, no ano de 2011. Santarém e Alcácer do Sal foram o distrito e concelho, respetivamente, com as maiores áreas totais cultivadas.

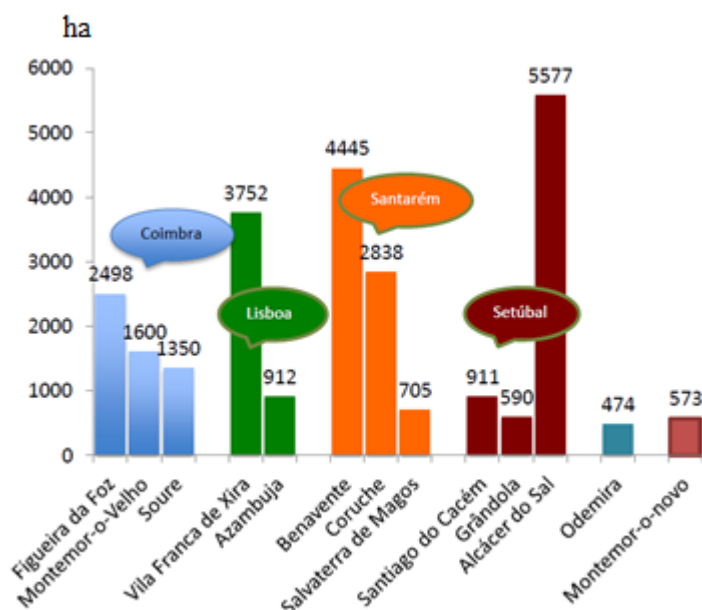


Figura 3.10. Área cultivada de arroz (ha), em Portugal, no ano de 2011, por concelhos e distritos produtores de arroz (Almeida e Marques, 2013)

3.2 Resíduos da Cultura e Processamento do Arroz

3.2.1 Tipos e produção de resíduos na cultura e processamento do arroz

Como principais resíduos do cultivo e processamento do arroz foram identificados a CA, a PA, os plásticos das embalagens de produtos fitossanitários, adubos e fertilizantes, bem como os plásticos e o cartão utilizados no embalamento do arroz final processado. Na Figura 3.11 apresenta-se um esquema com as diferentes etapas do cultivo e processamento do arroz, sendo possível observar os locais onde são produzidos os diferentes resíduos. As linhas com cores, a cheio, representam as atuais vias de destino final / reciclagem / valorização. As linhas com cores, a tracejado, representam as vias de valorização em estudo no projeto Ricevalor.

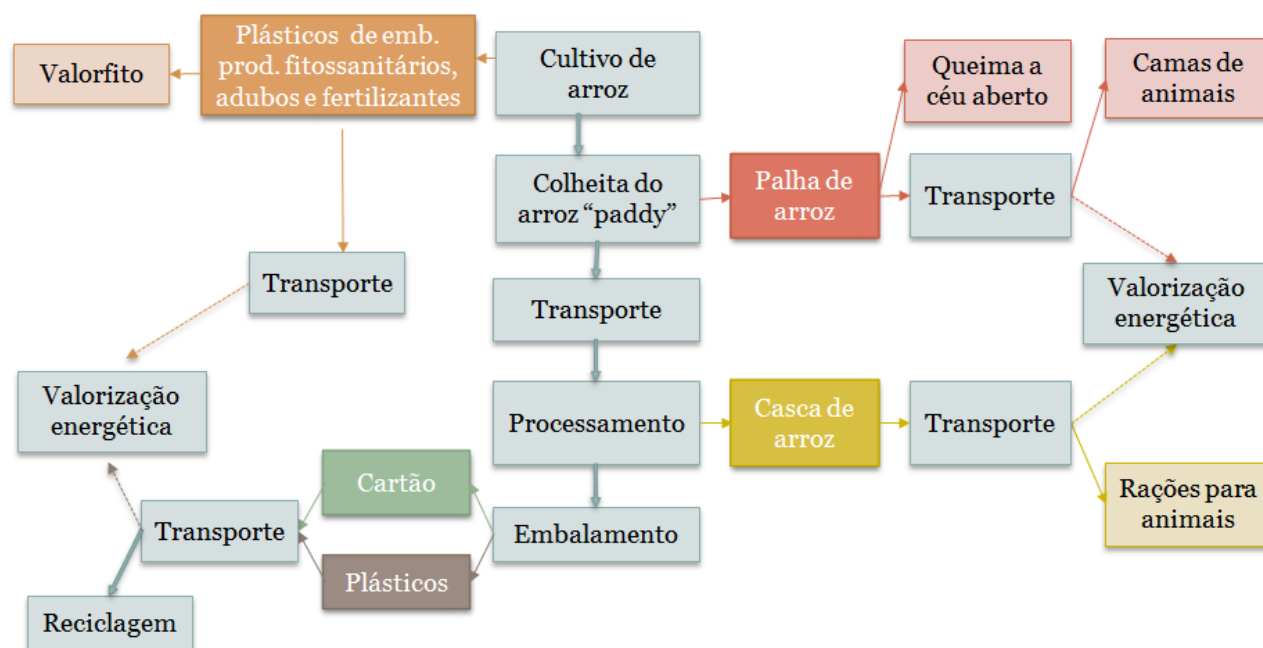


Figura 3.11. Principais resíduos obtidos no cultivo e processamento do arroz

Na Tabela 3.3 apresenta-se produção de arroz “paddy” e as quantidades estimadas de PA e CA em diferentes continentes, no ano de 2009. Lim *et al.* (2012) consideraram que a razão entre a produção de PA e a quantidade de arroz “paddy” colhido era de 1:1.

Tabela 3.3. Produção de arroz “paddy”, PA e CA no ano de 2009 (Lim *et al.*, 2012)

Continentes/Mundo	Quantidade de “paddy” colhido (milhões de toneladas)	Quantidade estimada de PA (milhões de toneladas)	Quantidade estimada de CA (milhões de toneladas)
África	24,51	24,51	4,90
Europa	4,10	4,10	0,82
Ásia	618,24	618,24	123,65
Oceânia	0,29	0,29	0,06
Mundo	685,24	685,24	137,05

A produção anual mundial de arroz, em 2011, foi de 721,4 Mt. Desta produção, 90,48% ocorreu em países asiáticos. De acordo com Shafie *et al.* (2013), esta produção de arroz deve gerar cerca de 973,89 toneladas de PA nos campos.

Num trabalho de Duarte *et al.* (2007) é referida uma quantidade total nacional de 34536 t.ano⁻¹ de CA.

Na Tabela 3.4 apresentam-se as quantidades dos diferentes resíduos, obtidas através dos inquéritos realizados às associações de produtores e às empresas de processamento de arroz em Portugal. Apesar destes valores serem apenas uma amostra da situação real do país, a casca apresenta um quantitativo anual muito elevado, seguida da PA. Nos inquéritos realizados às associações de produtores e às empresas de processamento de arroz, os plásticos foram divididos em dois tipos: os plásticos de embalagens de produtos fitossanitários e de fatores de produção, provenientes das embalagens de fertilizantes, adubos ou produtos fitossanitários, e o plástico das embalagens de arroz que corresponde, normalmente, a sobras do processo de embalamento do produto acabado. Esta divisão foi realizada pelo facto dos plásticos de embalagens de fertilizantes, adubos e produtos fitossanitários serem provenientes da fase de produção do arroz no campo, enquanto que os plásticos das embalagens do produto acabado são gerados nas empresas transformadoras. Para além disso, os plásticos de produtos fitossanitários têm que ser encaminhados para o sistema de recolha e valorização Valorfito, gerido pela Sigeru, enquanto que os plásticos das embalagens de fertilizantes e adubos, apesar de não estarem abrangidos pelo sistema Valorfito, são muitas vezes encaminhados para esse sistema, dado que são gerados no mesmo local dos primeiros (campo de produção de arroz) e os agricultores entregam-nos conjuntamente com as embalagens de produtos fitossanitários. Os plásticos gerados nas empresas de processamento do arroz são habitualmente encaminhados para os sistemas de reciclagem convencional.

Tabela 3.4. Quantidades totais dos diferentes resíduos da cultura e processamento do arroz, obtidas através dos inquéritos realizados a 9 associações de produtores e empresas de processamento de arroz

Resíduos	Quantidade (t.ano ⁻¹)
PA	13677
CA	18500
Cartão	86
Plásticos fitossanitários, adubos e fertilizantes	0,1
Plástico de embalagens de arroz	238

Nos inquéritos realizados observou-se que a maioria das associações de produtores e empresas não indicaram a quantidade de plásticos utilizados em adubos ou fertilizantes

Tendo em conta uma área plantada de arroz de 11260 ha relativamente às associações de produtores e empresas de processamento inquiridas e considerando uma quantidade de arroz produzido por estas entidades de 147330 t.ano⁻¹, estimaram-se as quantidades relativas dos diferentes resíduos produzidos na cultura e processamento do arroz, expressas em t_{resíduo}.ha⁻¹.ano⁻¹ e t_{resíduo}.t_{arroz produzido}⁻¹.ano⁻¹ (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Quantidades relativas dos diferentes resíduos tendo em conta a área e a produção efetiva de arroz, obtidas através dos inquéritos realizados

Resíduo	Quantidade relativa
PA	$1,21 \text{ t}_{\text{palha}} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$
	$0,09 \text{ t}_{\text{palha}} \cdot \text{t}_{\text{arroz produzido}}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$
CA	$1,64 \text{ t}_{\text{casca}} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$
	$0,126 \text{ t}_{\text{casca}} \cdot \text{t}_{\text{arroz produzido}}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$
Plástico de embalagens de arroz	$0,021 \text{ t}_{\text{plástico}} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$
	$0,0016 \text{ t}_{\text{plástico}} \cdot \text{t}_{\text{arroz produzido}}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$
Cartão	$0,0076 \text{ t}_{\text{cartão}} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$
	$0,00058 \text{ t}_{\text{cartão}} \cdot \text{t}_{\text{arroz produzido}}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$

Na Tabela 3.6 apresentam-se os resultados dos custos e lucros obtidos nas respostas aos inquéritos. Em relação aos custos e lucros associados a cada resíduo, obtiveram-se poucas respostas, podendo concluir-se que estes parâmetros constituem fatores críticos de resposta pelo facto de interferirem no balanço económico das empresas. Em relação à PA obteve-se apenas uma resposta referente ao custo de enfardar. A CA foi apresentada como tendo associados custos relativos à sua separação e lucros associados à sua venda para rações para animais ou aviários. Em relação ao cartão, foi indicado um custo referente ao envio para reciclagem, mas nenhum lucro foi referido. Os dividendos do plástico apresentam um custo referente ao aluguer do contentor para o seu armazenamento e ao transporte do mesmo para a empresa de reciclagem, e um lucro referente à sua compra pela empresa recicladora. Nos plásticos das embalagens de produtos fitossanitários não foi referido nenhum tipo de custo ou lucro. Pelos valores apresentados é possível identificar o cartão e o plástico de embalagens de arroz como os produtos com custos mais elevados para as entidades inquiridas.

Tabela 3.6. Custos e lucros dos diferentes resíduos com base nas respostas aos inquéritos

Resíduo	Custo (€.t ⁻¹)	Lucro (€.t ⁻¹)
PA	20	Ni
CA	65	48,3
Plástico de embalagens de arroz	2355	90
Plásticos fitossanitários, adubos e fertilizantes	Ni	Ni
Cartão	2600	Ni

Ni: não indicado

Já foram avaliados os custos associados à gestão da PA na Califórnia. Na incorporação da PA no solo, esses custos variam entre \$US 185 ha⁻¹ e \$US 200 ha⁻¹ (135,85 €.ha⁻¹-146,86 €.ha⁻¹). Sabe-se também que os custos do transporte da palha aumentam diretamente com o aumento da humidade da mesma e diminuem com o aumento da sua densidade (Kadam *et al.*, 2000). O uso de resíduos de biomassa de baixa densidade, tais como a PA, resultaria num maior número de viagens do veículo em comparação com a utilização de, por exemplo, combustíveis lenhosos, aumentando assim o custo do abastecimento de combustível. O método de recolha de PA mais eficaz é o enfardamento que requer que o conteúdo de água da palha tenha de ser reduzido para menos de 20%. Fardos densificados reduzem significativamente os custos de transporte e de armazenamento (Delivand *et al.*, 2011).

Como a biomassa verde, especialmente a biomassa agrícola, possui elevada humidade (> 50% m/m) não é viável armazená-la no local de origem visto que se degrada. A dimensão das suas partículas e as formas irregulares podem representar custos adicionais para a valorização energética (Asadullah, 2014), dado que podem gerar espaços vazios significativos nos contentores de transporte.

Na Tabela 3.7 indicam-se os principais destinos dos diferentes tipos de resíduos produzidos, tendo em conta as respostas dos inquiridos. A PA é maioritariamente queimada a céu aberto, enquanto que a CA pode ser vendida para aviários ou para a indústria de produção de rações animais. Outros resíduos como troços e sementes de infestantes também foram referidos por alguns dos inquiridos.

Tabela 3.7. Principais destinos dos diferentes tipos de resíduos da cultura e processamento do arroz, definidos através dos inquéritos realizados a 9 associações de produtores e empresas de processamento de arroz

roz	
Resíduos	Destino
PA	Queima ou incorporação no solo
CA	Aviários ou ração animal
Plástico de embalagens de arroz	Reciclagem
Plásticos fitossanitários, adubos e fertilizantes	Sistema Valorfito
Cartão	Reciclagem

O cartão, além de ser um resíduo com uma reduzida produção durante o processamento de arroz, é um resíduo que é primordialmente enviado para reciclagem. Por este motivo, o cartão não será objeto de estudo no presente trabalho.

3.2.2 Palha de Arroz

3.2.2.1 Características físicas, químicas e energéticas da PA

A PA é um dos materiais lenhocelulósicos mais abundantes e menos valorizados da cultura do arroz. Apresenta uma produção anual mundial de cerca de 730 milhões de toneladas (Furlan, 2009), embora esta seja variável e dependente da espécie cultivada e das condições de cultura. A sua produção é assim difícil de estimar com rigor.

A PA representa cerca de 50% do peso seco das plantas de arroz. Por cada tonelada de grãos colhidos, são produzidas cerca de 1,35 t de PA que permanecem no campo (Pütün *et al.*, 2004), este valor é reconfirmado por Shie *et al.* em 2011. Lim *et al.* (2012) indicam que por cada quilo de arroz colhido serão produzidos entre 0,41 e 3,96 kg de PA. Os resultados dos inquéritos indicaram que são produzidos 90 kg de palha por cada tonelada de arroz produzido. A sua elevada disponibilidade e as suas características tornam-na numa biomassa com elevado potencial para valorização, tanto por via energética como por via biológica (Lim *et al.*, 2012).

Kadam *et al.* (2000) indicam que a produção média líquida de PA seca é de cerca de 5,6 - 6,7 t. ha⁻¹. Este dado pode auxiliar no cálculo da previsão da PA produzida em Portugal. Se for tido em conta a área de 30000 ha para o ano de 2013 (área total plantada) e o valor de 6,2 t.ha⁻¹ como produção média de PA, obtêm-se um valor absoluto de PA, para Portugal, de 186000 t. Tendo em conta a quantidade relativa de PA por hectare e por ano (1,21 t_{palha}.ha⁻¹.ano⁻¹), obtida nos inquéritos, e considerando a mesma área de cultivo do arroz (30000 ha), obtêm-se, para Portugal, uma produção média de PA de 36300 t.

Apesar da abundante oferta internacional da PA, existem algumas desvantagens, como por exemplo o elevado teor de sílica e o elevado conteúdo inorgânico, que limitam a sua utilização na alimentação animal e na produção de bioetanol (Eom *et al.*, 2013). Além disso a disponibilidade da palha no terreno é de curta duração, tornando-a um resíduo muito sazonal que prejudica a logística dos sistemas de valorização. A PA tem uma baixa qualidade, principalmente porque possui um elevado teor de cinzas (10 - 17% m/m) em comparação com a palha de trigo (cerca de 3% m/m) e elevado teor de sílica nas cinzas (SiO_2 é 75%). A PA tem um poder calorífico relativamente reduzido quando comparado com o carvão e uma densidade reduzida (entre 100 e 180 kg.m^{-3} na forma de fardos). A baixa densidade resulta num combustível volumoso, com características mais difíceis de manuseio e transporte. A sua natureza fibrosa e alto teor de compostos alcalinos pode causar potencialmente “slagging” e “fouling” (depósitos e incrustações) nos fornos onde é utilizada, constituindo estes processos algumas das maiores barreiras à sua utilização como fonte de energia (Kargbo *et al.*, 2010).

Na Tabela 3.8 apresenta-se a composição média da PA, de acordo com diferentes fontes bibliográficas. Os valores de celulose apresentam uma elevada variação, entre 43,5% e 60,27% (m/m). Já os valores de lenhina e carbono apresentam variações inferiores, com valores médios de 15,64% e 39,81% (m/m), respetivamente.

Tabela 3.8. Composição química da PA

Componente químico/ Cinza	Concentração	Referência Bibliográfica
Celulose	43,5%	Furlan (2009)
	32,0%	Lim <i>et al.</i> (2012)
	60,27 % m/m	Pütün <i>et al.</i> (2004)
Hemicelulose	22,0%	Furlan (2009)
	35,7%	Lim <i>et al.</i> (2012)
Lenhina	17,2%	Furlan (2009)
	14,07% m/m	Pütün <i>et al.</i> (2004)
Cinza	11,4%	Furlan (2009)
	15,43% m/m	Pütün <i>et al.</i> (2004)
Cloro	1,0% bs	Calvo <i>et al.</i> (2012)
Azoto	1,07% m/m	Chen <i>et al.</i> (2003)
	0,92% bslc	Pütün <i>et al.</i> (2004)

Tabela 3.8.Continuação

Componente químico	Concentração	Referência Bibliográfica
Carbono	33,96% m/m	Chen <i>et al.</i> (2003)
	44,82% bslc	Pütün <i>et al.</i> (2004)
	40,64 % m/m	Eom <i>et al.</i> (2013)
Hidrogénio	5,01% m/m	Chen <i>et al.</i> (2003)
	5,08% bslc	Pütün <i>et al.</i> (2004)
	5,62% m/m	Jung <i>et al.</i> (2008)

m/m: valor expresso em massa; bslc: base seca livre de cinzas

Na Tabela 3.9 apresentam-se alguns valores de PCI e PCS da PA, tal como é referido por diferentes fontes bibliográficas. O valor médio do PCI é de 13,73 MJ.kg⁻¹ e o valor médio do PCS é de 15,99 MJ.kg⁻¹.

Tabela 3.9. Valores de PCS e PCI da PA

Parâmetro energético	Valor	Referência Bibliográfica
PCI (MJ.kg⁻¹)	12,39	Delivand <i>et al.</i> (2011)
	13,62	Pütün <i>et al.</i> (2004)
	15,18	Chen <i>et al.</i> (2003)
PCS (MJ.kg⁻¹)	17,02	Eom <i>et al.</i> (2013)
	15,09	Lim <i>et al.</i> (2012)
	14,7	Calvo <i>et al.</i> (2012)
	15,3	Kargbo <i>et al.</i> (2010)
	16	Jung <i>et al.</i> (2008)
	17,8	Kadam <i>et al.</i> (2000)

Na Tabela 3.10 apresentam-se as concentrações de alguns metais na PA. É possível observar-se uma elevada concentração de potássio, com mais de 16000 µg.g⁻¹, de Ca (2306,2 µg.g⁻¹), P (1300,1 µg.g⁻¹), Mg (913,2 µg.g⁻¹), Na (291,9 µg.g⁻¹), Fe (268,9 µg.g⁻¹) e Si (265,4 µg.g⁻¹). A PA caracteriza-se por uma reduzida concentração de Cu (4 µg.g⁻¹).

O processo de lavagem da PA pode reduzir o teor das substâncias que estão associadas à formação de depósitos, incrustações e corrosão. Lim *et al.* em 2012 referiram que a água de consumo ou a água destilada podem reduzir eficazmente a quantidade de potássio, sódio e cloro na PA. Contudo, este processo de lavagem aumenta o custo da valorização energética da PA por combustão, devido à necessidade de utilização de água, à necessidade de utilização de equipamentos de lavagem e à necessidade de tratamento das águas de lavagem.

Tabela 3.10. Concentração de metais na PA (Eom *et al.*, 2013)

Metais	Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Al	99
Cu	3,7
Fe	269
Ca	2306
K	16105
Mg	913
Na	292
P	1300
Si	265

3.2.2.2 Valorização da PA

A PA tem alguns usos concorrentes, como a alimentação do gado, cama de aves, compostagem e produção de energia. Apesar destas vias de valorização, nos países subdesenvolvidos, a PA é colhida manualmente, sendo muitas vezes deixada no campo e queimada a céu aberto. A combustão é a tecnologia dominante destinada à produção de energia em larga escala a partir da PA. Estas centrais apresentam escalas típicas entre 5-12 MWe. No entanto, os elevados teores de SiO_2 e metais alcalinos e alcalinoterrosos na PA causam muitas vezes problemas, como a erosão em equipamentos de redução de tamanho de partículas e incrustações nos permutadores de calor das caldeiras. A sua estrutura fibrosa dificulta também a redução do tamanho das partículas e a alimentação da caldeira (Park *et al.*, 2014).

A PA apresenta problemas quando submetida a valorização por combustão, devido ao elevado teor de metais alcalinos, alcalinoterrosos e sílica, o que provoca problemas de funcionamento da caldeira, como formação de depósitos, incrustações e corrosão (“slagging” e “fouling”) (Calvo *et al.*, 2012).

Apesar do cultivo de arroz ser diferente de país para país, a queima da PA a céu aberto é uma prática generalizada em praticamente todos os países produtores. A queima da PA no terreno tem algumas vantagens, como a remineralização do solo e o controle de ervas daninhas. Contudo, ao longo dos anos tem-se identificado que a queima de resíduos a céu aberto contribui para a emissão de hidrocarbonetos aromáticos e dioxinas que são prejudiciais ao ambiente e à saúde humana devido ao seu potencial cancerígeno (Gadde *et al.*, 2009).

O potencial de eletricidade gerada a partir da incineração isolada da PA é 936 GWh, que consomem 1107618 t de PA (Shafie *et al.*, 2013). Quando 3% de PA são adicionados ao carvão queimado numa central termoeletrica com uma eficiência de 40%, por exemplo, o valor de aquecimento da PA pode ser convertido em eletricidade com uma eficiência de 40%. Isto contrasta com o poder calorífico da PA de apenas 10%, quando esta é utilizada como o único combustível para a geração de energia (Matsumura *et al.*, 2005).

Para além da valorização energética, a via biológica tem também sido estudada como forma de valorização da PA. Furlan (2009) estudou a produção de bioetanol a partir da PA e da CA, tendo concluído que a PA originava rendimentos mais elevados do que a CA, tendo sido possível produzir-se mais de 370 litros de bioetanol com a utilização de 1 t de PA. Se forem totalmente convertidas, 685,24 milhões de toneladas de PA podem produzir cerca de $191,8 \times 10^6$ de litros de etanol, o que equivale a 119,9 mil milhões de litros de gasolina (Lim *et al.*, 2012).

3.2.3 Casca de Arroz

3.2.3.1 Características físicas, químicas e energéticas da CA

A CA é outro dos subprodutos agrícolas da produção de arroz que, segundo Diniz (2005), corresponde a 20% do peso total dos grãos “paddy” de arroz produzidos. Mayer *et al.* (2006) referem que esta percentagem pode atingir o valor de 22% (m/m bs), enquanto Furlan (2009) a quantifica como sendo de 23% (m/m bs).

A CA é um subproduto de fácil manuseio, além de ser renovável (Diniz, 2005). É um resíduo com elevada dureza, natureza abrasiva, boa resistência ao desgaste e com um elevado teor em cinzas (Furlan, 2009). Possui uma baixa densidade (cerca de 130 kg.m^{-3}). Afzal *et al.* (2011) indicaram uma densidade entre $112\text{-}144 \text{ kg.m}^{-3}$ e Ji-lu (2007) indicou um valor de 230 kg.m^{-3} . A densidade da CA em briquete aumenta para um valor de 410 kg.m^{-3} (Asadullah, 2014).

A composição da CA varia consoante as características do solo e as condições de cultura, mas é essencialmente constituída por celulose (> 38,4%) e lenhina (> 29,4%) (Diniz, 2005).

Na Tabela 3.11 apresenta-se a composição química da CA, com base em diversas fontes bibliográficas. A CA apresenta um elevado teor em fibras, podendo chegar aos 45,9% (m/m). O teor em cinza pode variar entre 8,5 e 21,0% (m/m) e o teor em carbono entre 38,5 e 46,6% (m/m).

Tabela 3.11. Composição química média da CA

Componente químico/ Cinza	Concentração	Referência bibliográfica
Proteínas	2,0-2,8 %	Sousa (2005)
Gorduras	0,3-0,8%	Sousa (2005)
Fibras	34,5-45,9%	Sousa (2005)
Glúcidos	22-34%	Sousa (2005)
Celulose	38,4%	Furlan (2009)
	50%	Sousa (2005)
Lenhina	29,4%	Furlan (2009)
	24,4%	Lim <i>et al.</i> (2012)
Hemicelulose	28,6%	Lim <i>et al.</i> (2012)
Cinza	13,2-21,0%	Sousa (2005)
	8,5%	Furlan (2009)
Oxigénio	49,3% m/m	Diniz (2005)
	36,6% m/m	Yoon <i>et al.</i> (2012)
Azoto	0,9% mbs	Pottmaier <i>et al.</i> (2013)
	0,73% m/m	Kwong <i>et al.</i> (2007)
Sílica	20%	Sousa (2005)

Tabela 3.11. Continuação

Componente químico	Concentração	Referência bibliográfica
Carbono	44,6% m/m	Diniz (2005)
	46,57% m/m	Kwong <i>et al.</i> (2007)
	45,28% m/m	Tsai <i>et al.</i> (2007)
	38,5% m/m	Yoon <i>et al.</i> (2012)
Hidrogénio	5,6% m/m	Diniz (2005)
	4,61% m/m	Kwong <i>et al.</i> (2007)
	5,51 %m/m	Tsai <i>et al.</i> (2007)

Na Tabela 3.12 apresentam-se valores de PCI e PCS da CA, de acordo com diferentes referências bibliográficas. O PCI apresenta um valor médio de 13,65 MJ.kg⁻¹ e o PCS um valor médio de 16,55 MJ.kg⁻¹. O PCI pode aumentar em cerca de duas vezes quando a CA é sujeita a densificação (Mayer *et al.*, 2006).

Tabela 3.12. Valores de PCS e PCI da CA

Parâmetro energético	Valor	Referência Bibliográfica
PCI (MJ.kg⁻¹)	13,4	Mayer <i>et al.</i> (2006)
	13,36	Ji-lu (2007)
	15,0	Henriques (2009)
	12,85	Akgün e Luukkanen (2012)
PCS (MJ.kg⁻¹)	15,84	Lim <i>et al.</i> (2012)
	17,5	Kargbo <i>et al.</i> (2010)
	16,05	Kwong <i>et al.</i> (2007)
	16,8	Tsai <i>et al.</i> (2007)

Considerando-se que o PCS da CA é de 15,09 MJ.kg⁻¹, o potencial energético que pode ser obtido a partir da produção mundial de CA pode chegar aos 2129*10⁹ MJ (Lim *et al.*, 2014). Akgün e Luukkanen (2012) indicam que 6,73 Mt de CA, com 12,85 MJ.kg⁻¹ de PCI, tem um potencial energético de 23350 MJ.

A CA apresenta dureza elevada e é de natureza fibrosa. Tem um baixo teor nutritivo e elevado teor de sílica (20%), o que a torna pouco recomendável para ração animal (Diniz, 2005). Contudo, de acordo com as respostas obtidas nos inquéritos realizados, em Portugal, a CA é enviada para ração animal ou é queimada sem aproveitamento de energia. A CA pode chegar ao valor de 30 euros.t⁻¹ (com 13% humidade) (Duarte *et al.*, 2007), sendo por isso um resíduo que tem associada uma barreira económica significativa para a valorização energética.

A CA possui baixa densidade, pelo que o seu transporte implica a ocupação de grandes volumes. Por isso, os processos de conversão energética devem ser o mais próximo possível do local onde é transformado o arroz (Diniz, 2005), ou poderá ser equacionado um procedimento de densificação, caso este não torne a valorização energética demasiado onerosa.

Uma desvantagem da CA é o elevado teor em metais alcalinos (Na e K) e a presença de fósforo. A cinza resultante da sua combustão irá apresentar uma baixa temperatura de fusão, podendo conduzir a incrustações e corrosão das superfícies de transferência de calor e a possibilidade de aglomeração em câmaras de combustão de leito fluidizado (Lim *et al.*, 2014)

Na Tabela 3.13 apresentam-se as concentrações de alguns metais na CA, determinados por ICP-AES (espetrometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente) e por AAS (espetrometria de absorção atómica). O metal mais abundante é o K (2572 µg.g⁻¹), seguido do Ca (1434 µg.g⁻¹). O Ni é o metal com a menor concentração.

Tabela 3.13. Concentrações de metais na CA (média ± desvio padrão) (Diniz, 2005)

Metal	Concentração (µg.g ⁻¹)
Al	761±136
Ca	1434±286
Cr	39,2±5,26
Fe	179±31
K	2572±67
Mg	329±54

Tabela 3.13. Continuação

Metal	Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Na	961 \pm 106
Ni	22,9 \pm 1,19

3.2.3.2 Valorização da CA

A CA tem sido submetida tanto a processos termoquímicos como biológicos, dando origem a diferentes produtos. Como fonte de energia, a CA não é uma fonte de biomassa adequada para ser incinerada diretamente devido ao seu relativamente elevado teor de sílica e à sua baixa densidade. Necessita por isso de alguns processos de pré-tratamento a fim de torná-la uma fonte de energia mais eficiente (Akgün e Luukkanen, 2012). Na Figura 3.12 apresenta-se um esquema com todos os processos de conversão energética aos quais a CA pode ser submetida, bem como os respetivos produtos.

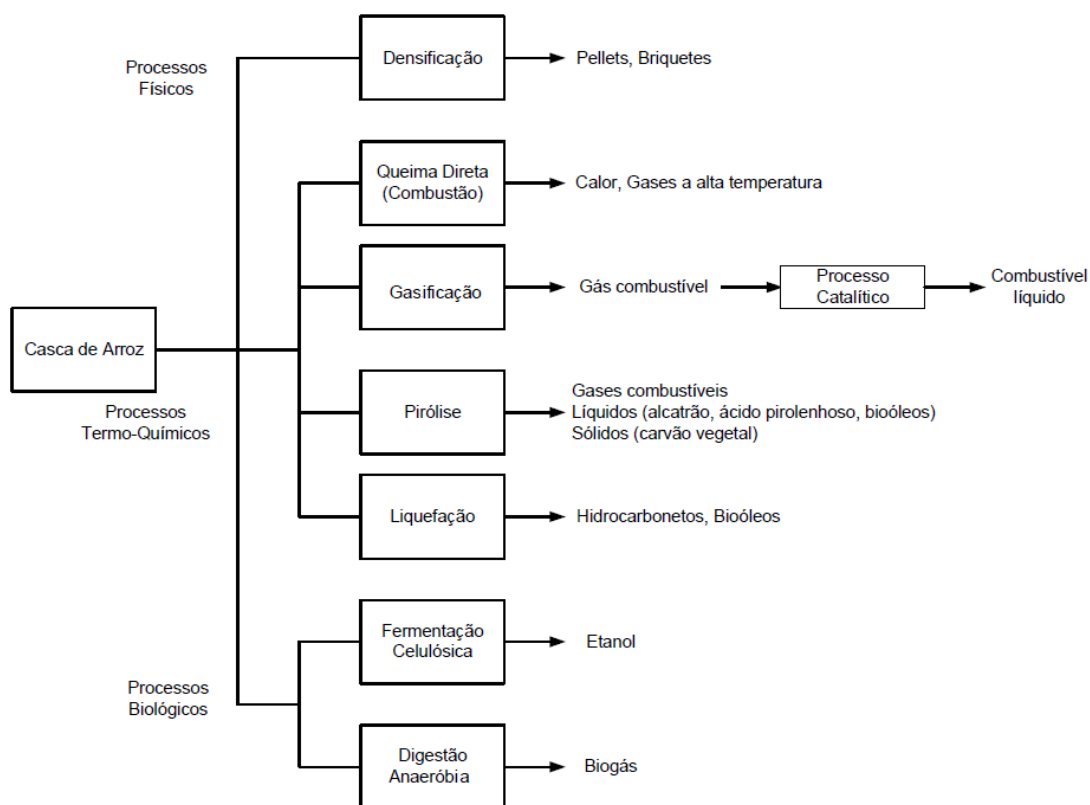


Figura 3.12. Processos de conversão energética da CA (Mayer *et al.*, 2006)

A densificação e a combustão são os processos mais utilizados no processamento e valorização energética da CA. A densificação soluciona o problema da baixa densidade e torna o armazenamento mais simples (Mayer *et al.*, 2006). Na Figura 3.13 apresentam-se “pellets” de CA.



Figura 3.13. "Pellets" de CA (Yoon *et al.*, 2012)

A CA é caracterizada por uma decomposição biológica lenta, embora tenha já sido estudada a sua degradação por processos fermentativos, para a produção de bioetanol, e por digestão anaeróbia, para produção de biogás (Sousa, 2005).

Uma das possíveis vias de valorização da CA consiste na realização da combustão controlada deste resíduo, com aproveitamento de energia, podendo originar uma energia calorífica de cerca de $2,0 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$. A cinza obtida neste processo pode conter valores de sílica acima dos 90%, visto que a combustão elimina grande parte da lenhina e celulose existentes na CA. A cinza resultante constitui um material com elevada possibilidade de valorização, principalmente na construção civil, mas também pode ser utilizada em cerâmica e eletrónica (Sousa, 2005; Furlan, 2009). Na Tabela 3.14 apresenta-se a quantidade de arroz “paddy” colhido, a quantidade de CA produzida e a respetiva energia potencial em diversas regiões do mundo.

Tabela 3.14. Resumo global da produção de arroz “paddy”, de CA e do seu potencial energético nos principais continentes produtores e no mundo (Lim *et al.*, 2014)

Regiões	Arroz “paddy” colhido (* 10 ⁶ t)	CA (*10 ⁶ t)	Energia Potencial da CA (*10 ⁹ MJ)
África	22,86	4,57	72,42
América	37,17	7,43	117,75
Ásia	607,33	121,47	1924,02
Europa	4,44	0,89	14,07
Mundo	672,01	134,40	2128,93

Para gerar 1 kWh de energia são necessários entre 1,4 kg e 1,8 kg de CA no modo de cogasificação de carvão e casca (Afzal *et al.*, 2011).

1,0 kg de CA pode produzir energia equivalente a 1,5 kg de carvão e 1,0 kg de fuelóleo. A energia pode ser produzida por combustão para gerar energia térmica para caldeiras, ou através da produção de gás de síntese por gasificação. Estima-se que 8000 toneladas de casca podem produzir 1 MWh de energia (Mujeebu *et al.*, 2011).

3.2.4 Plásticos

3.2.4.1 Características físicas, químicas e energéticas de plásticos

Cerca de 45% do petróleo é utilizado para produzir plásticos. A elevada utilização destes materiais gera muitos resíduos (Paradela, 2007). Os plásticos são materiais que podem ter inúmeras utilizações, pelo que o consumo *per capita* destes materiais é muito elevado nas sociedades desenvolvidas. Estima-se que, na Europa Ocidental, o consumo médio de plásticos seja de cerca de 100 kg.pessoa⁻¹.ano⁻¹. Os consumos mais elevados estão associados a países como a Alemanha, Itália e França (Miranda, 2009).

O consumo europeu de materiais plásticos, em 2010, foi superior a 56 milhões de toneladas e tem vindo a aumentar a uma taxa média de 5% ao ano, nos últimos 20 anos (Martínez-Lera *et al.*, 2013).

Os plásticos são produzidos a partir de derivados do petróleo e são compostos principalmente por hidrocarbonetos, mas também contêm aditivos, tais como antioxidantes, corantes e outros estabilizadores. No entanto, quando os produtos de plástico são utilizados e eliminados como resíduos, estes aditivos são indesejáveis do ponto de vista ambiental (Siddiqui e Redhwi, 2009).

A grande diversificação de tipos de plásticos levou a que se criasse um código de classificação destes materiais, utilizados em embalagens, para auxiliar no processo da sua reciclagem. Este código foi introduzido, em 1988, pela “American Society of Plastics Industry” (ASPI) e consiste na atribuição de um número que identifica o tipo de resina de que o plástico é constituído (Paradela, 2007).

De acordo com Paradela (2007), os plásticos podem ser classificados de acordo com duas propriedades: o comportamento térmico e o mecanismo de polimerização. No que diz respeito ao comportamento térmico, os plásticos podem ser diferenciados em termoplásticos e plásticos termoendurecíveis. Os primeiros amolecem na presença de calor e voltam à sua forma inicial depois de arrefecidos; são versáteis e podem ser sujeitos a reciclagem por meios físicos, porque a sua estrutura química mantém-se estável. Os plásticos termoendurecíveis solidificam de forma irreversível quando são aquecidos; são mais duráveis, mas a sua reciclagem é mais complexa. Embora existam diversos tipos de plástico, os mais comuns são o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o policloreto de vinilo (PVC) e o politereftalato de etileno (PET) (Miranda, 2009). Na Figura 3.14 apresentam-se o PS, o PP e o PE.

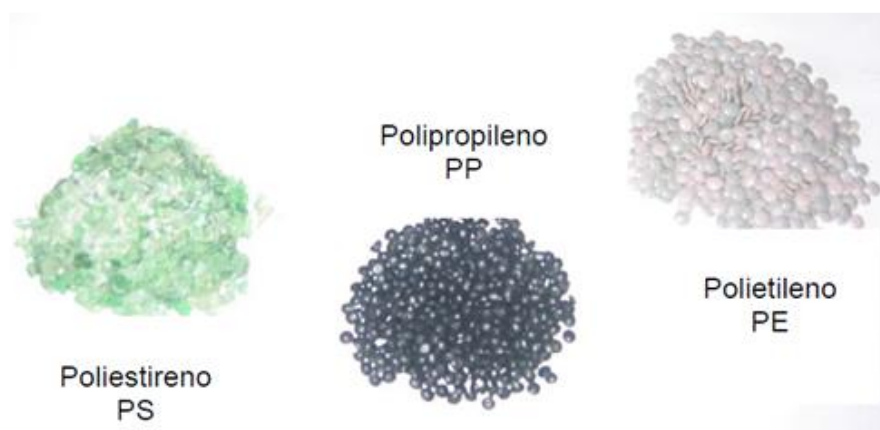


Figura 3.14. Poliestireno, polipropileno e polietileno (Costa, 2006)

Numa vasta gama de temperaturas, a reatividade dos plásticos isolados tem a seguinte ordem crescente: HDPE (polietileno de alta densidade “high density polyethylene”) <PET <PP. Ao mesmo tempo, a reatividade de misturas de plástico (MP) é maior do que a do HDPE e PET (Chattopadhyay *et al.*, 2008).

A composição química de alguns dos principais plásticos é apresentada na Tabela 3.15. Os plásticos PE, PP e PS apresentam um elevado teor em carbono, representando este mais de metade da sua composição.

Tabela 3.15. Composição química dos plásticos PE, PP e PS

Componente químico / Cinzas	Plásticos indiferenciados (% m _{bs})	PE	PP	PS	PET	Referência bibliográficas
C	60	-	-	-	-	(Paradela, 2007)
	-	84,8%	70,5%	86,1%	-	(Miranda, 2009)
	-	-	83,6 % bslc	-	62,1 % bslc	(Chattopadhyay, <i>et al.</i> 2008)
H	7,2	-	-	-	-	(Paradela, 2007)
	-	14,5%	11,6%	7,4%	-	(Miranda, 2009)
	-	-	14,2 % bslc	-	4,8 % bslc	(Chattopadhyay, <i>et al.</i> 2008)
O	22,8	-	-	-	-	(Paradela, 2007)
Cinzas	10	-	-	-	-	(Paradela, 2007)
	-	0,1% m/m	17,2% m/m	0,0% m/m	-	(Miranda, 2009)

bslc: base seca livre de cinzas

Os diferentes tipos de plásticos possuem características distintas, o que tem que ser tido em conta nos processos de valorização destes materiais. O PE é um polímero de natureza parafínica, de alto peso molecular e estrutura parcialmente cristalina. O PP é um termoplástico semicristalino, produzido através da polimerização do monómero propeno, cujas propriedades são muito semelhantes às do PE (Miranda, 2009). Os plásticos podem apresentar na sua constituição alguns metais (Tabela 3.16).

Tabela 3.16. Análise semi-quantitativa do PE, PP e PS por fluorescência de Raios-X (Costa, 2006)

Concentrações	PE	PP	PS
Elevadas	Titânio	Cloro, cálcio	--
Reduzidas	Chumbo, Enxofre, Cálcio, Silício, Alumínio, Magnésio	Chumbo, Zinco, Titânio, Enxofre, Potássio, Ferro, Silício, Alumínio	Enxofre, Ferro, Silício, Alumínio, Magnésio, Sódio
Vestigiais	Zinco, Cloro, Sódio, Potássio	Estrôncio, Crómio, Magnésio	Titânio, Zinco, Cloro

Os plásticos têm um elevado potencial para valorização energética, devido aos elevados teores de carbono e hidrogénio e à ausência de oxigénio. Na Tabela 3.17 é possível observar-se os diferentes valores de PCI e PCS de alguns dos plásticos mais importantes.

Tabela 3.17. Valores de PCI e PCS dos diferentes tipos de plásticos

	PCI (MJ.kg ⁻¹)	PCS (MJ.kg ⁻¹)	Referência bibliográfica
Plásticos indiferenciados	40	-	Ahmed e Gupta (2009)
	-	32,8	Costa (2006)
PE	-	46,2	Costa (2006)
	-	46,12	Pinto <i>et al.</i> (2002)
	42,978	-	Ahmed <i>et al.</i> (2011)
PP	-	46	Chattopadhyay <i>et al.</i> (2008)
	-	46,1	Costa (2006)
PS	-	41,4	Costa (2006)
	-	39	Miranda <i>et al.</i> (2013)
PET	-	23,92	Chattopadhyay <i>et al.</i> (2008)

Os plásticos não contêm carvão nem carbono fixo e por isso têm um comportamento distinto quando submetidos a gasificação ou pirólise (Ahmed e Gupta, 2009).

3.2.4.2 Valorização de Resíduos de Plástico

Os plásticos, na sua maioria, não são biodegradáveis e a sua destruição por incineração coloca problemas sérios de poluição do ar devido à libertação de gases tóxicos, tais como dioxinas e ácido clorídrico, partículas em suspensão e dióxido de carbono (Siddiqui e Redhwi, 2009).

A principal dificuldade na utilização dos resíduos de plástico é que, de acordo com Miskolczi *et al.* (2009), a sua massa volúmica é reduzida (o volume médio de 1 kg de resíduos de plásticos é de cerca de 10 dm³).

3.2.5 Comparação das características dos resíduos produzidos na cultura e processamento do arroz

Com o objetivo de comparação, apresentam-se na Tabela 3.18 as principais características da PA, CA e resíduos de plástico.

3.18. Principais características da PA, CA e resíduos de plástico (CU-TEC, 2011; Santos, 2014)

PA	CA	Resíduos de Plástico
Biomassa volumosa	Tamanho uniforme	Reduzida densidade
Pode conter alguma humidade	Biomassa seca	Seco
Recurso disponível no campo	Recurso produzido na fábrica de processamento de arroz	Recurso produzido no campo e na fábrica de processamento de arroz
Mercado local	Pode ser utilizada em vários mercados	Pode ser utilizado em vários mercados
Elevada variação de preços	Preço pouco variável	Preço pouco variável
Precisa de tratamento antes de ser convertido em energia	Pode ser usada diretamente para produção de energia	Pode ser usado diretamente para produção de energia

A PA e a CA secas podem ser armazenadas durante 1 ano, sem qualquer deterioração (Matsumura *et al.*, 2005). Já o plástico pode ser armazenado por um período de tempo superior sem qualquer deterioração das suas propriedades.

Apesar da PA e da CA serem dois resíduos biológicos, possuem características distintas que vão influenciar a forma como são processados e valorizados, tal como se descreve seguidamente.

3.3 Tecnologias de valorização energética de resíduos de arroz

Para produzir bioenergia de forma sustentável é mais vantajoso, em termos de logística e de energia produzida, um sistema que permita utilizar vários tipos de biomassa do que somente um. Apesar de ser mais vantajoso em termos logísticos e da estabilidade do fornecimento de biomassa, em termos tecnológicos pode gerar algumas dificuldades. Diferentes tipos de biomassa apresentam geralmente diferentes propriedades físicas. Por exemplo, algumas biomassas são mais facilmente introduzidas no alimentador, como aparas de madeira, mas a PA e outras biomassas apresentam alguns problemas na alimentação ao sistema de conversão térmica. As biomassas mais fibrosas podem inclusive ficar retidas no alimentador. Este problema pode ser ultrapassado com a densificação da biomassa.

A biomassa pode ser densificada principalmente em fardos, “pellets” e briquetes. Os fardos, usados essencialmente para biomassa em palha, não são possíveis de utilizar nos alimentadores dos gasificadores devido ao seu tamanho. Os “pellets” representam uma boa solução em termos de armazenamento, mas a sua densidade aumenta tanto que depois dificulta o processo de gasificação, tornando-se mais difícil degradar termicamente as estruturas que os compõem, além de que a produção de “pellets” tem associado um custo elevado e um valor elevado de emissões de GEE. Considerando a complexidade das máquinas e a relação custo-benefício, os briquetes parecem ser a melhor opção; são moderadamente densos, fáceis de transportar e de armazenar. Na Figura 3.15 apresentam-se imagens de diferentes formas de biomassa densificada. Em termos de transferência de massa e termodinâmica do processo de conversão térmica, o tamanho das partículas da biomassa tem extrema importância e influência na conversão termoquímica da biomassa no produto final desejado (Asadullah, 2014).

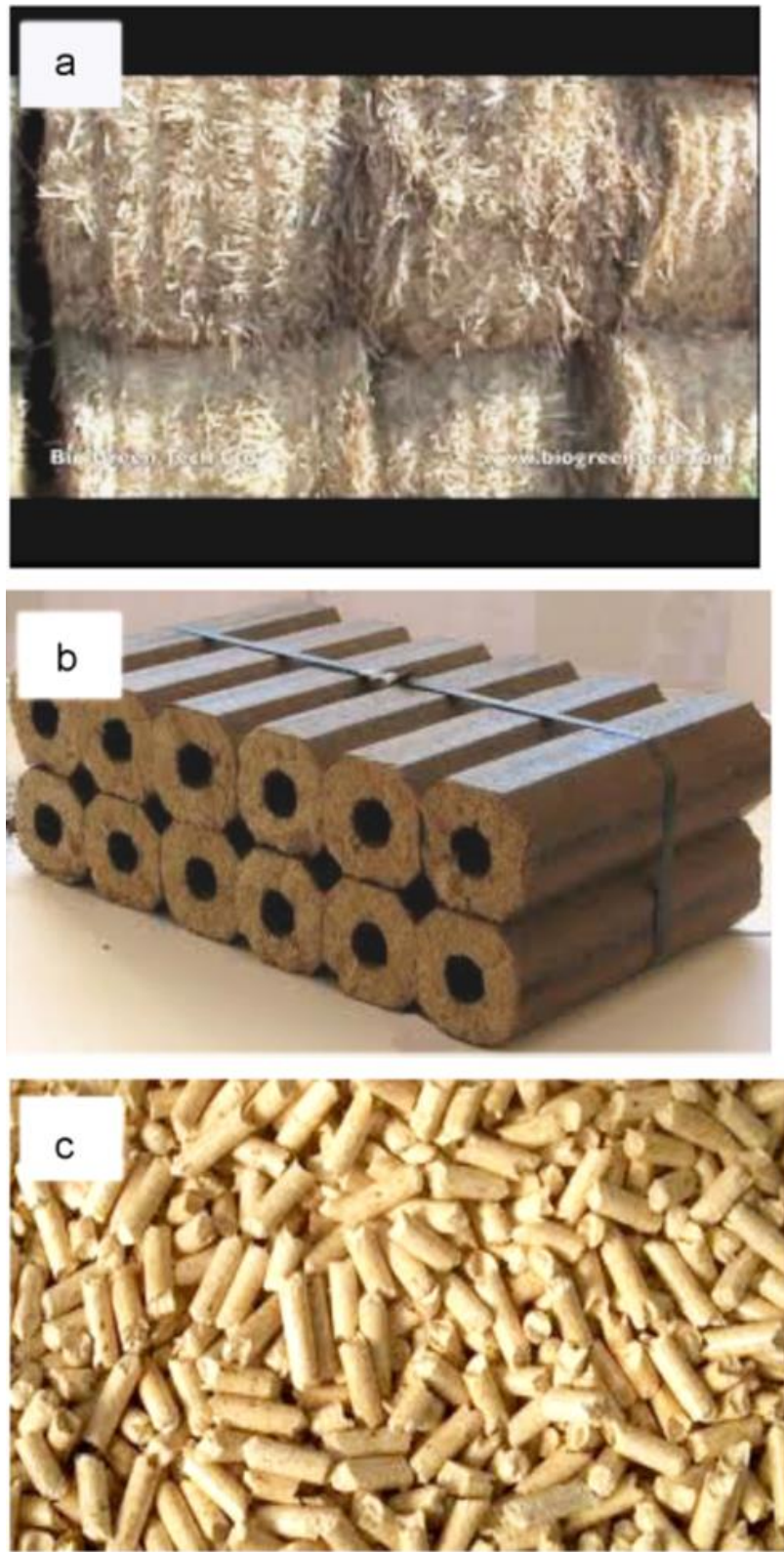


Figura 3.15. Diferentes formas de biomassa densificada: a) Fardos, b) Briquetes, c) “pellets” (Asadullah, 2014)

Na Figura 3.16 apresenta-se um esquema das diferentes tecnologias de valorização energética a que um resíduo celulósico e/ou lenhocelulósico pode ser submetido, bem como dos respetivos produtos formados.

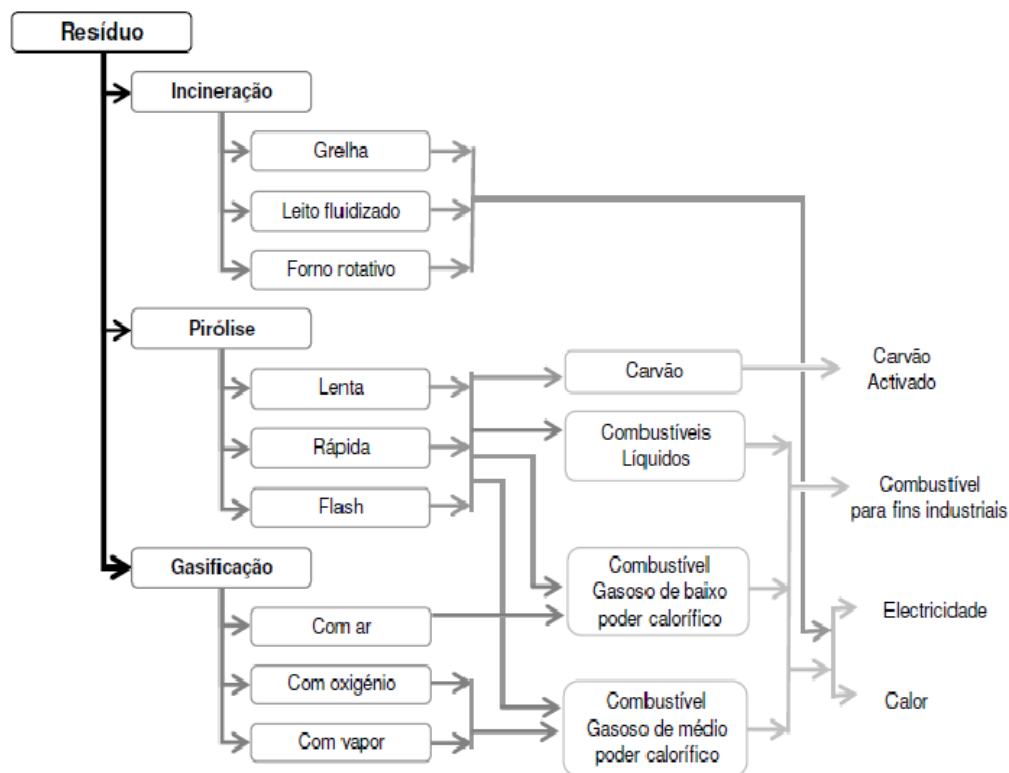


Figura 3.16. Esquema das diferentes tecnologias de valorização de resíduos e produtos obtidos (Sousa, 2009)

Os processos de pirólise e gasificação são muito úteis para a obtenção de biocombustíveis líquidos e gasosos a partir dos resíduos de biomassa e plásticos. Esta recuperação de energia auxiliar tem efeito de atenuação da flutuação dos preços do petróleo e é também uma solução mais eficiente em relação à recuperação do conteúdo energético daqueles resíduos (Ahmed e Gupta, 2009).

Na Tabela 3.19 representa-se a quantidade de ar necessária para os diferentes processos termo-químicos. Note-se que a gasificação e pirólise são os processos com menor necessidade de ar.

Tabela 3.19. Necessidades de ar em diferentes processos termoquímicos (Henriques, 2009)

Processos termoquímicos	Excesso de ar*
Combustão	$x \geq 1$
Gasificação	$0,2 \leq x \leq 0,5$
Pirólise	$x < 0,2$

*Representa a quantidade de ar necessária, onde o valor 1 representa a quantidade estequiométrica de ar.

A vantagem da pirólise em relação à combustão é a redução volumétrica de produtos gasosos num fator de 5 a 20, o que por sua vez reduz o tamanho dos equipamentos de tratamento de gases (Ahmed e Gupta, 2009).

3.3.1 Gasificação

A gasificação é um processo de conversão térmica que produz um gás de síntese a partir de combustíveis fósseis, biomassa e resíduos, num ambiente com um valor subestequiométrico de oxigénio (Sousa, 2009). Neste processo, o combustível (biomassa, carvão ou outro) é submetido a temperaturas entre os 700 °C (973,15 K) e os 900 °C (1173,15 K), sendo convertido num gás combustível através da sua oxidação parcial (Diniz, 2005).

É um processo endotérmico, podendo o calor ser fornecido de duas formas: por meio de uma fonte externa, ou através da combustão de uma parte do combustível a gasificar. A opção mais utilizada industrialmente é a segunda (Sousa, 2009). A gasificação é uma das tecnologias mais promissoras para converter biomassa em gases combustíveis para produção de energia elétrica (Asadullah, 2014).

Neste processo obtém-se essencialmente um gás de síntese “syngas” constituído principalmente por monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H₂), metano (CH₄) e uma mistura de outros gases (Diniz, 2005). O “syngas” pode ser posteriormente utilizado na produção de eletricidade ou vapor (Sousa, 2009). O valor calorífico do gás obtido corresponde habitualmente a uma percentagem de 10 a 15% do valor do poder calorífico do gás natural (Henriques, 2009).

O processo de gasificação ocorre normalmente em três fases (Henriques, 2009):

- 1ª Fase – Secagem da biomassa: evaporação da humidade contida nos sólidos;
- 2ª Fase – Pirólise: decomposição térmica na ausência de oxigénio;

3ª Fase – Gasificação: redução e oxidação parcial dos produtos resultantes da pirólise, resultando um gás constituído principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H₂), contendo ainda algum metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (Sousa, 2009).

Na gasificação, o teor de humidade tem um papel significativo em termos tecnológicos. Durante a gasificação o vapor gerado pela humidade funciona como um agente de gasificação, reagindo com os compostos voláteis ou com o carvão, caso este seja utilizado, para convertê-los em produtos gasosos. Também participa na reação da água com o gás no sentido de aumentar o teor de hidrogénio. No entanto, um excesso de humidade contido na biomassa (mais de 40% do peso) pode reduzir a eficiência térmica do sistema de gasificação. Como a secagem total da biomassa representa um custo elevado e a biomassa seca implicaria adicionar água ao processo, recomenda-se que a biomassa tenha uma percentagem de humidade entre 12 e 20% (Asadullah, 2014).

O processo de gasificação envolve várias reações químicas (Henriques, 2009):

Oxidação do carbono:



Reação do carbono com vapor de água:



Reação de formação do metano:



A gasificação da biomassa pode apresentar diferentes configurações, tendo em vista a produção de energia elétrica. Por exemplo, pode ser usada numa combinação com uma caldeira e uma turbina a vapor; o gás combustível é queimado para gerar temperaturas e pressões de vapor elevadas; o vapor é depois encaminhado para a turbina para gerar eletricidade (Asadullah, 2014).

Os gasificadores podem ser alimentados com diferentes tipos de matérias-primas, o que lhes confere polivalência em termos dos combustíveis processados. Existem dois tipos principais de gasificadores para a biomassa: os de leito fixo, que podem funcionar em sistema de co-corrente ou em sistema de contracorrente, e os gasificadores de leito fluidizado. O gasificador de leito fluidizado (Figura 3.17) é vantajoso em termos da distribuição homogénea de calor ao longo do reator e de rápida taxa de transferência de calor para as partículas, aumentando as velocidades das reações. No entanto, este processo requer partículas pequenas de biomassa, cuja obtenção é energética e economicamente dispendiosa.

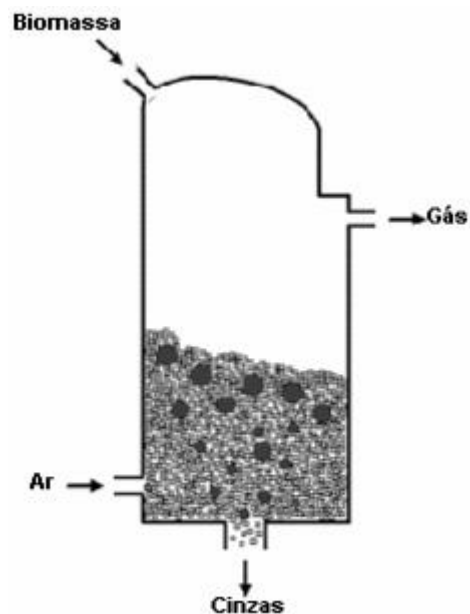


Figura 3.17. Gasificador de leito fluidizado (Kinto *et al.*, 2002)

O gasificador de leito fixo (Figura 3.18), que pode ser de corrente ascendente ou corrente descendente, é de construção simples e geralmente opera com uma elevada conversão de carbono, com um longo tempo de residência e uma baixa velocidade do ar (Asadullah, 2014).

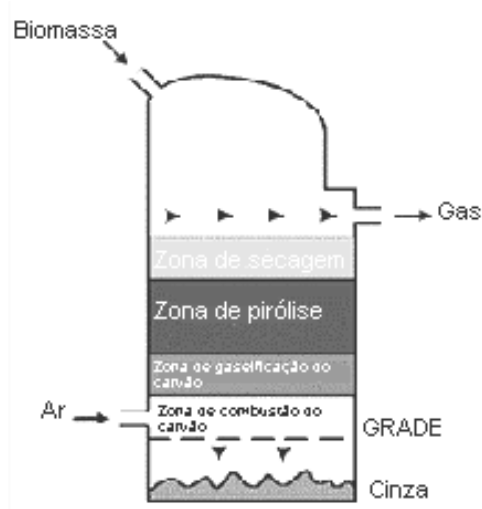


Figura 3.18. Gasificador de leito fixo em fluxo ascendente (Kinto *et al.*, 2002)

As diferenças entre estes gasificadores são apresentadas na Tabela 3.20. De acordo com Henriques (2009), existe um maior número de gasificadores de leito fixo (cerca de 70%) do que de leito fluidizado.

Tabela 3.20. Comparação entre gasificadores de leito fixo e de leito fluidizado (Henriques, 2009)

Característica	Gasificador de leito fixo	Gasificador de leito fluidizado
Potência	Pequena potência (1 kW a 1 MW)	Grande potência (acima de 1 MW)
Biomassa	Humidade reduzida (menor que 20%) Granulometria uniforme (máx. 6 cm)	Humidade elevada (até 65%) Granulometria uniforme (5 a 10 cm)
Uso do gás produzido	Motores em linha (combustão interna)	Turbinas a gás

Nos gasificadores de corrente descendente (“downdraft”) (Figura 3.19), o gás produzido tem menor percentagem de contaminantes em comparação com o gás produzido pelos gasificadores de corrente ascendente. Existem dois fatores importantes no funcionamento deste tipo de reator: a temperatura na zona de oxidação tem de ser o mais elevada possível e a distribuição do agente de gasificação tem de ser o mais homogénea possível. O gás produzido por este tipo de reator, por ser mais limpo, pode ser utilizado em motores de combustão interna e em turbinas para gerar eletricidade. Este gás sai do gasificador a uma temperatura elevada e por isso pode necessitar de ser arrefecido. Esse arrefecimento pode ser realizado através da utilização do calor, por exemplo, para secar a biomassa (Asadullah, 2014).

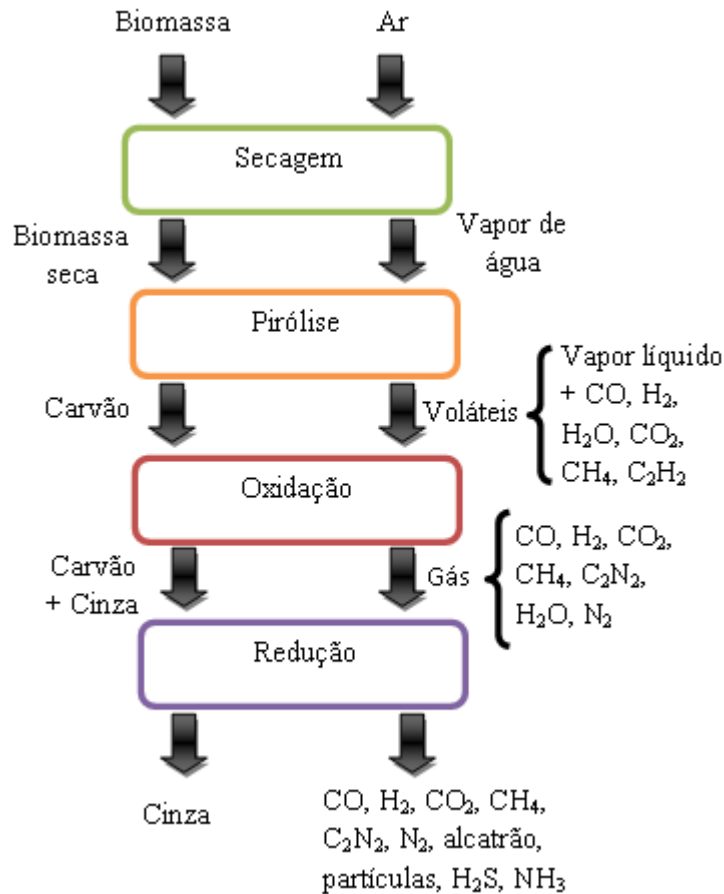


Figura 3.19. Diagrama conceitual de um gasificador de corrente descendente (Adaptado de Asadullah, 2014)

Nos gasificadores de corrente ascendente (“updraft”) (Figura 3.20), o gás produzido possui um elevado teor de alcatrão e de outros contaminantes. Por isso, para poder ser usado em motores de combustão interna, tem de sofrer vários processos de purificação que aumentam assim o custo de todo o processo, tornando este tipo de gasificadores desaconselhados para a utilização do gás produzido em motores de combustão interna. A maioria dos investigadores reportou que o gás produzido por gasificadores de corrente ascendente contém uma quantidade substancial de cinza (Asadullah, 2014).

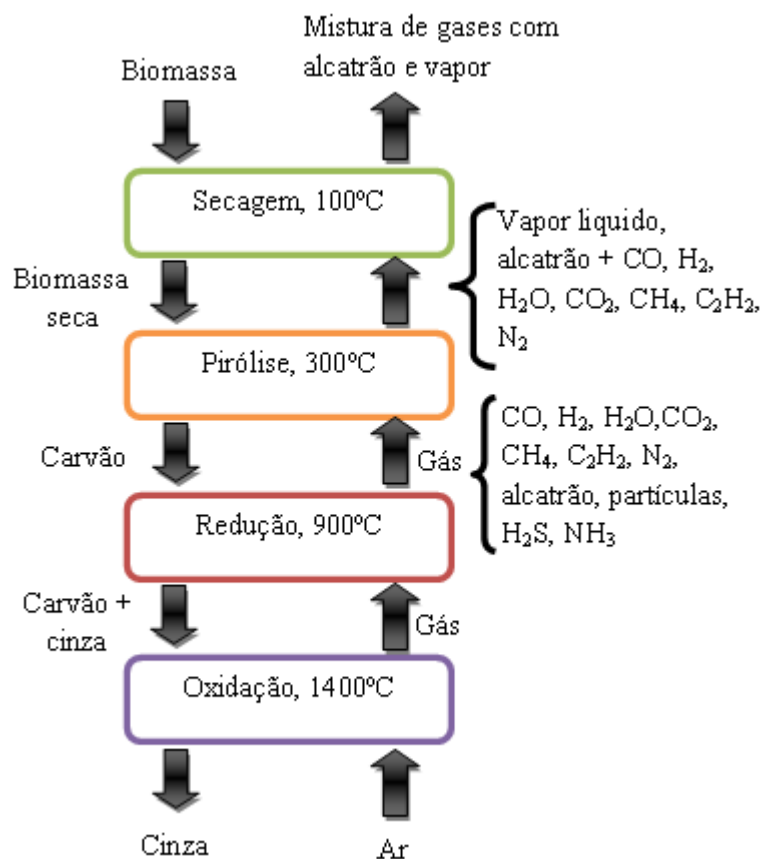


Figura 3.20. Diagrama conceitual de um gasificador de corrente ascendente (Adaptado de Asadullah, 2014)

Gasificadores de leito fluidizado operam normalmente a uma temperatura de 1173,15 K (900 °C) à pressão atmosférica para evitar a fusão das cinzas. Estes requerem um excesso de ar comparativamente aos gasificadores de leito fixo para poderem ter uma reação completa. Este excesso de ar pode conduzir a um gás com um poder calorífico menor do que seria expectável. Apesar disso parecem ser os mais adequados para a gasificação de vários tipos de biomassa, mas são mais dispendiosos e ainda requerem tecnologias adicionais para o pré-tratamento da biomassa e limpeza do gás (Asadullah, 2014). A principal vantagem dos leitos fluidizados é que estes gasificadores são muito flexíveis em relação ao combustível de entrada, tendo a possibilidade de operar com eficiência elevada para combustíveis muito diferentes. São especialmente apropriados para combustíveis derivados de resíduos, tais como os plásticos (Martínez-Lera *et al.*, 2013).

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes na gasificação. A baixa temperatura de gasificação aumenta o teor em carbonizados e reduz os teores de CO₂ e H₂ na composição do gás. Uma alta temperatura de gasificação (acima de 1273,15 K = 1000 °C), pode levar à fusão das cinzas e torna-

se necessário um reator específico para suportar temperaturas tão elevadas. Por isso, a gama de temperaturas ideal será entre 750 °C (1023,15 K) a 900 °C (1173,15 K) (Asadullah, 2014).

A Razão de Equivalência (ER – Equivalence Ratio) é um fator essencial que afeta o desempenho da gasificação da biomassa, a qual é definida como a relação entre o ar fornecido e o ar estequiometricamente necessário para a oxidação completa da biomassa (Zhao *et al.*, 2012).

O ar é usado como agente de gasificação, sendo a sua principal vantagem, comparativamente ao O₂, a redução do custo de operação do gasificador. Contudo, uma desvantagem da utilização do ar é a presença de N₂, o que causa a redução do valor calorífico do gás de síntese produzido, devido à sua diluição com o azoto molecular atmosférico (Brems *et al.*, 2013).

3.3.1.1 Gasificação de PA

Calvo *et al.* (2012) realizaram a gasificação de PA entre 973,15 K e 1123,15 K (700 – 850 °C). A relação estequiométrica ar-combustível (A/F- air/fuel) para a PA foi de 4,28 e o ar fornecido foi 7% a 25% do ar necessário para a oxidação estequiométrica. Estes autores referem que os principais problemas da combustão de PA em caldeiras convencionais são a formação de escórias, as incrustações, a corrosão, a erosão ou emissões de NO_x. O elevado teor de cloro pode potencialmente causar incrustações e corrosão a partir das reações de elementos alcalinos com a sílica para formar alcalino-silicatos, que fundem ou amolecem a temperaturas baixas, ou a partir da reação de compostos alcalinos com o enxofre para formar alcalino-sulfatos em superfícies de transferência de calor. O cloro facilita o transporte de elementos alcalinos do combustível para a superfície. O processo de gasificação em leito fluidizado irá, pelo contrário, reduzir ou eliminar o revestimento das partículas do leito e os problemas de incrustações encontrados em combustão. O material do leito parece ser, no entanto, um parâmetro chave que afeta o desempenho da gasificação da PA: a adição de óxido de magnésio ao leito padrão de aluminosilicatos é necessário para evitar a aglomeração de partículas.

Os melhores resultados obtidos por Calvo *et al.* (2012) foram quando a temperatura atingiu os 1123,15 K (850 °C), a razão A/F foi de 0,579 e quando a taxa de fluxo de ar foi de 18 L. min⁻¹. Neste processo de gasificação foi produzido um gás de síntese de alta qualidade (10% H₂, 18% CO e 4% CH₄), com um poder calorífico de 5,14 MJ.Nm⁻³ e com baixo teor de alcatrão.

O trabalho de Chiang *et al.* (2013) teve como objetivo estudar a gasificação da PA, num reator ascendente, usando lamas de estações de tratamento de águas residuais contaminadas com ferro e manganês (Fe/Mn). Estes metais funcionaram como catalisadores. A temperatura de gasificação foi de 1173,15 K (900 °C), a razão de equivalência (ER) foi ajustada para cerca de 0,30 e o tempo de reação

foi de 10 minutos. Os teores de humidade da PA e das lamas foram de $10,29 \pm 0,13\%$ e $76,53 \pm 0,34\%$, respetivamente.

Estes autores concluíram que o rendimento do gás de síntese foi de aproximadamente $0,61 \text{ Nm}^3.\text{kg}^{-1}$ de PA (Figura 3.21). Com base neste valor e considerando uma quantidade de PA de 13677 t (valor obtido pela respostas dos inquéritos e que é relativo a uma área de cerca de 37,5% da área total de produção de arroz em Portugal), é possível estimar-se uma produção de 8342970 Nm^3 de gás de síntese. Se for considerada a área plantada em 2013, de 30000 ha, e tendo em conta a quantidade relativa de palha obtida na Tabela 3.5 ($1,21 \text{ t}_{\text{palha}}.\text{ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$) obtêm-se uma estimativa de PA, para Portugal, de 36300 t. Tendo em conta este valor é possível estimar-se uma produção de $22,14 \cdot 10^6 \text{ Nm}^3$ de gás de síntese.

Chiang *et al.* (2013) concluíram também que a produção do gás de síntese aumentou com o aumento da adição de lamas. Quando a adição de lamas aumentou para 15%, o rendimento do gás de síntese aumentou para $0,72 \text{ Nm}^3.\text{kg}^{-1}$. O PCI do gás de síntese também aumentou de $14,76 \text{ MJ.Nm}^{-3}$ para $15,82 \text{ MJ.Nm}^{-3}$ com o aumento das lamas.

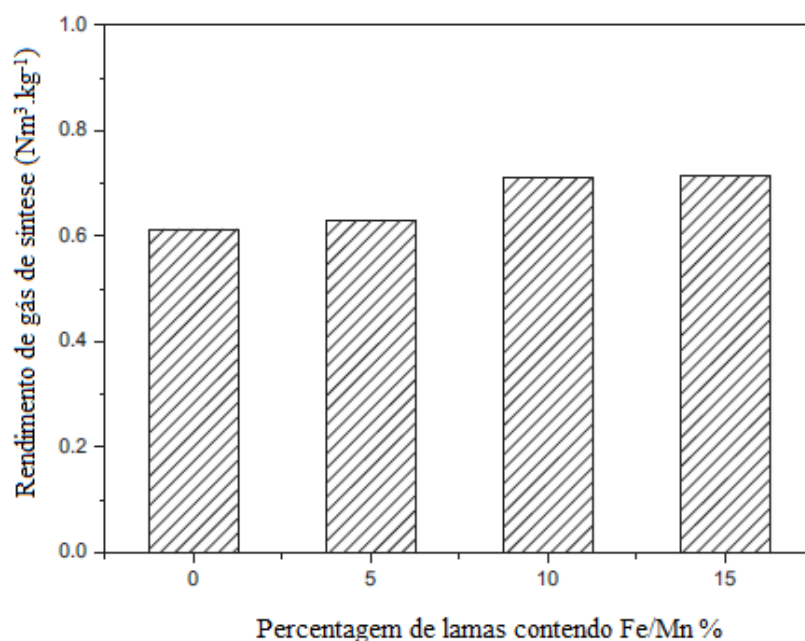


Figura 3.21. Rendimento do gás de síntese na gasificação da mistura de PA com lamas contendo Fe/Mn (Chiang *et al.*, 2013)

3.3.1.2 Gasificação da CA

Henriques (2009) refere que para se produzir 1 kWh de eletricidade, através da gasificação de CA, são necessários 2 kg de biomassa, não sendo referido o teor de humidade da respetiva casca. Tendo em conta esta aproximação referida por Henriques (2009), é possível calcular-se a produção de energia

obtida pela gasificação de CA, utilizando o valor de CA referenciado por Duarte *et al.* (2007) (34536 t. ano⁻¹), determinou-se, assim, uma produção de eletricidade de $17268 \cdot 10^3$ kWh.

O gás obtido na gasificação da CA pode ser utilizado em motores de combustão interna, com uma eficiência entre 7 a 15%.

Segundo Henriques (2009), o gasificador mais indicado para a gasificação da CA é o de leito fluidizado, visto que a baixa densidade da casca e o baixo ponto de fusão das cinzas tornam menos eficientes outros tipos de gasificadores. A cinza contida na CA, muitas vezes superior a 20%, faz com que esta biomassa seja uma das mais difíceis de gasificar (Asadullah, 2014).

No estudo de Yoon *et al.* (2012), foi realizada a gasificação de CA não densificada e de “pellets” de CA num gasificador de leito fixo, à escala de bancada, em corrente descendente. A gasificação foi conduzida num intervalo de temperaturas entre 873,15 e 1123,15 K (600-850 °C), com uma taxa de alimentação do combustível de 40 e 60 kg.h⁻¹. O agente de gasificação utilizado foi o ar com uma taxa de alimentação de 50-70 Nm³.h⁻¹. Quando comparado com o resultado da gasificação do carvão, a composição de CH₄ é relativamente elevada no gás de síntese da CA. Isto pode ser atribuído ao elevado teor de matéria volátil na biomassa em comparação com o carvão. Na Figura 3.22 apresenta-se a composição do gás de síntese obtido na gasificação da CA em função do tempo. Na Figura 3.23 apresenta-se a composição do gás de síntese na gasificação de “pellets” de CA. Na gasificação de “pellets” de CA, a percentagem de CO₂ foi menor e a composição dos gases foi mais estável ao longo do tempo do que na gasificação de CA não densificada. O poder calorífico do gás de síntese foi de 1084 kcal.Nm⁻³ para a gasificação de CA e 1314 kcal.Nm⁻³ para a gasificação de “pellets” de CA. Foi também obtida uma produção de energia estável de 10 kWh com o gás de síntese das “pellets” de CA e tornou-se evidente que a ER ótima para a gasificação de CA situou-se entre 0,58 e 0,6.

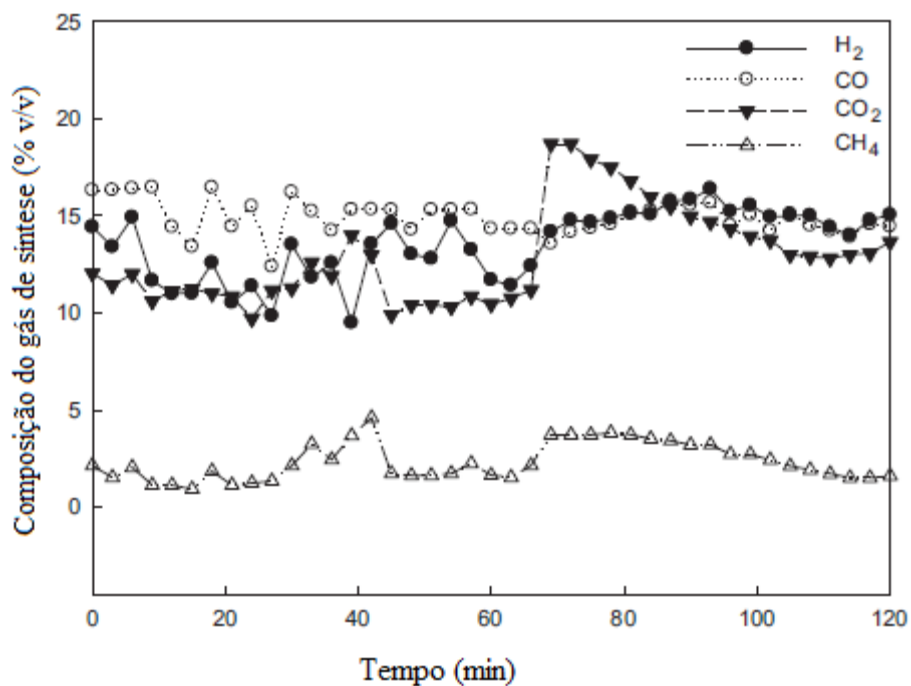


Figura 3.22. Composição do gás de síntese obtido na gasificação de CA em função do tempo (Yoon *et al.*, 2012)

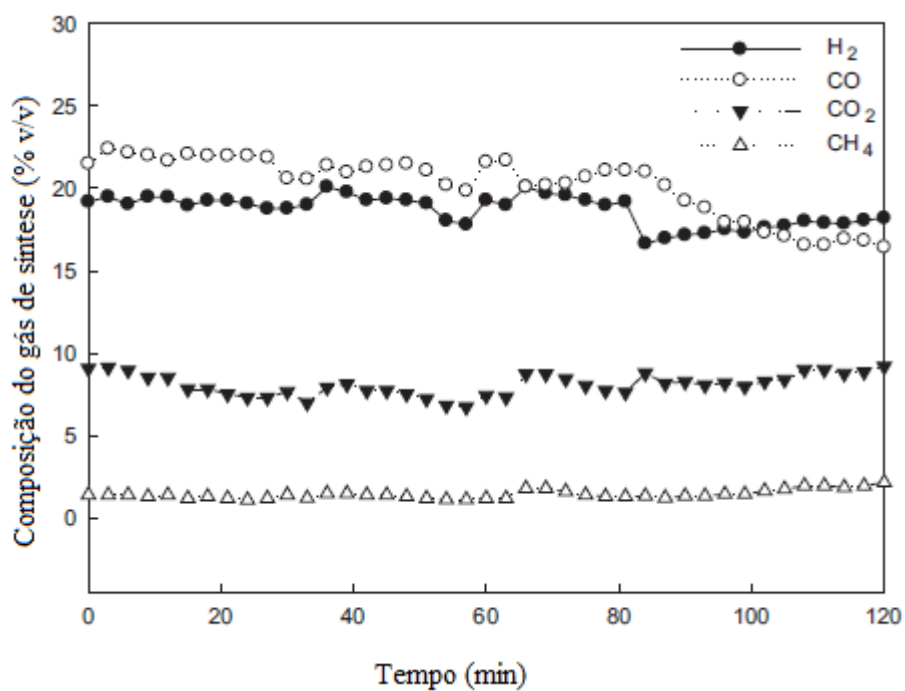


Figura 3.23. Composição do gás de síntese obtido na gasificação de "pellets" de CA, em função do tempo (Yoon *et al.*, 2012)

Um gasificador pode funcionar em três modos: o modo de gás quente, modo de gás limpo e modo de gás ultra limpo. No modo de gás quente, o gás não é arrefecido nem limpo antes da sua combustão, enquanto que no modo limpo, o gás é limpo e arrefecido antes do processo de combustão. No modo ultra limpo, o gás é tratado numa série de filtros. Em qualquer um dos modos de aplicação, 1,0 L de combustível pode ser poupado através da utilização de cerca de 5,5 kg de CA (Afzal *et al.*, 2011).

Zhao *et al.* (2012) estudaram a gasificação de CA (com humidade de 12,5%) num gasificador de ciclone para produzir um gás combustível com um valor de aquecimento razoável e um reduzido teor de alcatrão. Os ensaios foram realizados numa atmosfera pressurizada, tendo-se utilizado ar como agente de gasificação. A taxa de alimentação do combustível foi de 19,82 kg.h⁻¹ e o ER estava compreendido entre 0,20 e 0,32. Os rendimentos de CO, CO₂ e H₂ aumentaram com o aumento do ER. Pode-se concluir que os problemas causados pela aglomeração de alcatrão no gás e cinzas produzidas, podem ser reduzidos se a razão de equivalência for de 0,29 e a temperatura máxima de gasificação for inferior a 1000 °C (1273,15 K). Além disso concluiu-se que a adição faseada de ar na gasificação é uma maneira eficaz de melhorar a qualidade do gás produzido durante a gasificação da CA.

Akgün e Luukkanen (2012) realizaram a gasificação de CA num reator em corrente descendente. A unidade de gasificação consistia num gasificador de 200 kW_t, e três motores a diesel. A empresa, localizada no Camboja, produz 1530 kWh de eletricidade por dia com a utilização de 60 toneladas de CA e 4000 litros de diesel por mês. Esta empresa reduziu o custo de aquisição de diesel de USD 10.000 (7354,69 €) para USD 3.500 (2574,14 €) por mês, substituindo parte do diesel por CA. A empresa opera com três grupos de geradores 24 h por dia/7 dia por semana, que funcionam durante a noite com diesel e durante 18 h do dia com combustível duplo (CA e diesel).

3.3.1.2. Gasificação de plásticos

A gasificação de plásticos é vantajosa visto que não existe necessidade de separar os plásticos de embalagens por diferentes tipos, tal como tem que ser feito na reciclagem mecânica. Além disso, podem ser adicionados outros materiais na gasificação, tal como outros resíduos ou biomassa (Paradela, 2007).

O facto de o plástico não conter carbono fixo é uma vantagem sobre os outros combustíveis, dado que as reações de desvolatilização ocorrem muito mais rapidamente do que na gasificação do carvão (Martínez-Lera *et al.*, 2013).

A gasificação de plásticos, sem misturas, pode originar problemas operacionais, tais como dificuldade no alimentador e formação de materiais carbonizados que se depositam no reator ou no ciclone (Pinto *et al.*, 2002).

A quantidade de alcatrão gerado durante a gasificação de resíduos de plásticos é geralmente maior do que a que é gerada na gasificação da biomassa, porque os plásticos originam teores mais elevados de compostos orgânicos de elevado peso molecular (Kim *et al.*, 2011).

O ar (ou oxigênio, em algumas aplicações) é usado como agente de gasificação, e a razão de equivalência de ar é geralmente de 20% - 40% da quantidade de ar necessária para a combustão dos plásticos (Brems *et al.*, 2013).

O processo de gasificação de resíduos plásticos por reforma a vapor, que ocorre a temperaturas relativamente baixas, não necessita de oxigênio puro. Este processo é composto por dois passos: 1) liquefação dos plásticos, 2) reforma a vapor dos óleos leves obtidos no passo 1, uma vez que os óleos pesados são utilizados na produção de calor para a reforma a vapor. Como a reforma a vapor é uma reação endotérmica forte, o calor da reação é fornecido pela combustão de uma fração de óleo pesado resultante da primeira fase. Desta forma, a eficiência energética de todo o sistema torna-se mais elevada do que na situação em que é utilizada uma fonte externa de energia. Na reforma a vapor de óleos de plástico, o reator de leito fluidizado tem provado ter um bom desempenho, especialmente em termos de redução do coque. Embora os óleos derivados de plásticos contenham uma grande quantidade de componentes de elevado peso molecular e hidrocarbonetos aromáticos, os níveis de conversão de carbono obtidos pela reforma a vapor destes óleos é muito elevado. A temperaturas acima de 1023 K (749,45 °C), a coqueificação não afeta adversamente o reator de leito fluidizado. Os resultados da análise elementar aos óleos obtidos pela liquefação dos plásticos são apresentados na Tabela 3.21 (Tsuji e Hatayma, 2009).

Tabela 3.21. Análise elementar dos óleos obtidos pela liquefação de plástico (Tsuji e Hatayma, 2009)

Tipo de óleo	C (%m/m)	H (%m/m)	H/C (mol/mol)
Óleo de PE	84,98	14,14	2,00
Óleo de PS	90,48	8,05	1,07

Para investigar a reforma a vapor de óleos derivados de plástico, Tsuji e Hatayma (2009) produziram óleos de plástico por decomposição térmica a partir de “pellets” virgens de polietileno de baixa

densidade e de poliestireno, no intervalo de temperatura 650-700 K (376,85-426,85 °C). O rendimento de gás do óleo de PE foi maior do que o do óleo de PS, à mesma temperatura. Isto ocorre porque o óleo de PE produz mais hidrogénio do que o óleo de PS. Os rendimentos máximos de gás foram de cerca de 5,8 Nm³.kg⁻¹ para o óleo de PE e cerca de 5,2 Nm³.kg⁻¹ para o óleo de PS.

Ahmed *et al.* (2011) realizaram uma experiência com as seguintes condições experimentais: (temperatura do reator: 1173,15 K (900 °C); caudal do agente de gasificação: 7,72 g vapor.min⁻¹; gás inerte: 2,33 g azoto.min⁻¹; combustível: 35 g de mistura de PE com aparas de madeira (AM). Foram realizadas experiências com várias proporções de mistura, com intervalos de 20%, de PE e AM. O rendimento de gás de síntese a partir da gasificação em separado de PE ou AM foi inferior ao rendimento para qualquer percentagem da mistura PE-AM. Valores máximos de rendimentos de gás de síntese, eficiência térmica aparente e rendimento de carbono foram obtidos quando o PE foi usado na mistura numa percentagem de cerca de 60-80%. Os resultados confirmam a interação sinérgica entre PE e AM para altas temperaturas de gasificação. Estes autores concluíram que pequenas quantidades de AM com PE podem resultar numa maior produção de energia do que a obtida a partir de 100% de PE.

Kim *et al.* (2011) realizaram gasificação com ar de uma mistura de plásticos. O tempo de operação em cada ensaio esteve compreendido entre 38 e 90 min. A taxa de alimentação de combustível variou entre 2,4-7,9 g.min⁻¹. A mistura de plásticos consistia em polietileno, polipropileno, PS, PVC e outros plásticos, tal como o PET. Em cada ensaio foram utilizados 300 g do material de alimentação. O gasificador utilizado neste trabalho encontrava-se dividido em duas partes (inferior e superior), que eram aquecidas separadamente, utilizando resistências elétricas. O reator inferior era preenchido com areia de sílica, funcionando como material de leito fluidizado, enquanto que o reator superior era preenchido com carvão ativado ou dolomite. Estes autores concluíram que, em comparação com a gasificação de uma biomassa não especificada no trabalho, o PCI dos gases obtidos nestes ensaios eram muito superiores, devido à elevada concentração de hidrocarbonetos. Concluíram ainda que quando a temperatura da parte superior do reator aumentava, as concentrações de H₂ e de CO também aumentavam em 13,52-18,15 vol.% e 5,49-7,18 vol.%, respetivamente. A concentração de CO₂, no entanto, diminuiu em cerca de 4,52-3,69 vol.%.

3.3.2 Pirólise

O processo de pirólise consiste na degradação térmica de matéria orgânica na ausência de ar. Como produtos finais obtêm-se sólidos (materiais carbonosos), líquidos (bio-óleos) e gases que podem ser aproveitados de diferentes formas.

No processo de pirólise podem ser utilizados diferentes combustíveis, como por exemplo biomassa ou resíduos florestais, resíduos agrícolas, resíduos sólidos urbanos, resíduos industriais, entre outros. O rendimento deste processo depende da matéria-prima utilizada e dos parâmetros das reações envolvidas na pirólise (Diniz, 2005).

As características de pirólise (cinética de reação, rendimentos e composição) são influenciadas por muitos parâmetros, tais como tipos de biomassa, temperatura, taxa de aquecimento, tamanho de partícula, atmosfera de reação e tempo de residência do vapor, devido às estruturas químicas complexas da biomassa e dos resíduos e às reações químicas complexas envolvidas (Park *et al.*, 2014).

Entre os processos de conversão termoquímica da biomassa (pirólise, gasificação e combustão), o processo de pirólise é reconhecido como o mais versátil, uma vez que pode ser usado tanto como um processo independente para combustíveis e para outros produtos químicos valiosos, ou como um passo inicial da gasificação ou da combustão (Heo *et al.*, 2010).

A pirólise difere da gasificação e da combustão por ser um processo em que as reações são endotérmicas sendo por isso necessário fornecer energia para que estas ocorram (Costa, 2006).

O processo de pirólise já é utilizado há muito tempo na produção de carvão vegetal, a partir de madeira. Com a evolução do processo, passaram a ser utilizadas diversas matérias-primas, algumas das quais que permitissem a obtenção de hidrocarbonetos líquidos que pudessem ser utilizados como combustíveis líquidos.

No processo de pirólise podem-se obter gases combustíveis, nafta, frações de óleos que podem ser utilizados diretamente ou transformados para produtos de qualidade superior (Paradela, 2007). A proporção dos produtos obtidos (gases, líquidos e materiais sólidos carbonosos) depende principalmente do tipo de pirólise efetuada, das características da biomassa pirolisada e do tipo de reator utilizado (Diniz, 2005). Os diferentes parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise, bem como o seu efeito, são descritos na Tabela 3.22.

Tabela 3.22. Parâmetros que afetam a distribuição dos produtos de pirólise (Paradela, 2007)

Parâmetro	Efeito
Matéria-prima utilizada como combustível	Os produtos da pirólise dependem da composição química da matéria-prima utilizada.
Temperatura e velocidade de aquecimento	Quanto mais alta é a temperatura e a velocidade de aquecimento, maior é a quebra de ligações, maior será a fração gasosa e menor será a fração sólida.
Tempo de pirólise	Quanto maior é o tempo de residência, maior será a estabilidade química do produto obtido.
Tipo de reator	Estabelece o limite e o máximo dos outros parâmetros, ou seja condiciona a gama de tempos e pressões nas quais é possível trabalhar
Pressão de operação	Pressões mais baixas promovem o aumento da produção do resíduo sólido carbonoso, enquanto que pressões mais elevadas favorece a produção de gases.

Ao contrário da biomassa lenhosa, a biomassa herbácea contém uma percentagem de inorgânicos (até 15% m/m) e alguns metais que têm efeitos catalíticos positivos na pirólise e nas propriedades físico-químicas do bio-óleo (Eom *et al.*, 2013).

A temperatura de pirólise tem uma grande influência na distribuição dos produtos. Temperaturas de pirólise até 873 K (599,85 °C) maximizam a produção de bio-óleos e temperaturas acima de 973 K (699,85 °C) maximizam a produção de gás, minimizando a formação de resíduo carbonoso (Pütün *et al.*, 2004).

Existem vários tipos de pirólise, mas as mais comuns são as seguintes: pirólise lenta (“slow pyrolysis”), pirólise rápida (“fast pyrolysis”) e pirólise ultra-rápida (“flash pyrolysis”). As principais diferenças e produtos obtidos nestes três tipos de pirólise são apresentados na Tabela 3.23.

Na pirólise lenta recorre-se a uma baixa taxa de aquecimento, com um tempo de permanência de 5 a 30 min em cada patamar de temperatura. A temperatura máxima atingida é de 773,15 K (500 °C). Este tipo de pirólise é normalmente realizada num reator de leito fixo.

Na pirólise rápida recorre-se a uma elevada taxa de aquecimento, um reduzido tempo de permanência (0,5 a 5 seg em cada patamar de temperatura) e um reduzido número de patamares.

A pirólise ultra-rápida é utilizada quando se quer evitar reações paralelas entre os produtos primários. A temperatura pode chegar aos 1273,15 K (1000 °C), sendo a taxa de aquecimento muito elevada. O tempo de permanência em cada patamar é muito reduzido (Diniz, 2005).

Tabela 3.23. Características dos diferentes tipos de pirólise (Diniz, 2005)

Processo	Tempo de Residência	Aquecimento	Temperatura (°C)	Principais produtos
Pirólise Lenta	5 a 30 min	Lento	500	Gás, bio-óleo e carvão
Pirólise Rápida	0,5 a 5 seg	Muito rápido	650	Bio-óleo
Pirólise ultra-rápida	<0,5 seg	Muito rápido	1000	Gás e líquidos

Na pirólise convencional pretende-se maximizar o rendimento de gás combustível em condições preferenciais de elevada temperatura, baixa taxa de aquecimento e longo tempo de residência do gás, ou melhorar a produção de carvão a baixa temperatura e baixa taxa de aquecimento. O propósito da pirólise rápida é o de maximizar o rendimento do produto líquido nas condições de processamento com uma taxa de aquecimento muito elevada ($> 100 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$), uma temperatura de 773,15 K (500 °C) e o arrefecimento rápido dos vapores de pirólise para produzir o bio-óleo (Tsai *et al.*, 2007).

De acordo com Sousa (2009), a pirólise devia ser considerada como uma etapa intermédia de tratamento e não como tratamento final de resíduos. Esta tecnologia transforma o material em produtos mais fáceis de tratar. No final do processo, obtém-se três frações que devem ser tratadas ou valorizadas, em que cada uma delas apresenta uma potencial aplicação como combustível ou como fração da qual se pode extrair produtos para a indústria química. A pirólise é o processo especialmente adequado para a valorização de misturas de resíduos e que permite a existência de contaminantes (Costa, 2006).

A pirólise é uma tecnologia que tem sido muito estudada para a conversão de resíduos em frações sólidas, líquidas e gasosas com elevado potencial de valorização. Paradela *et al.* (2009) estudaram a pirólise lenta de resíduos de plásticos com madeira de pinho. Neste estudo, os resíduos tinham uma dimensão inferior a 3 mm, as temperaturas utilizadas estavam compreendidas entre os 623,15 K e os 723,15 K (350-450 °C) e o tempo de reação entre os 5-30 minutos com uma pressão inicial 0,2-1,0 MPa. Neste estudo concluiu-se que a adição de uma mistura de plástico melhora a eficiência global da pirólise de madeira de pinho. Os rendimentos líquidos obtidos para as misturas com diferentes teores de plástico apresentam valores semelhantes aos rendimentos líquidos teóricos, considerando os valores apenas de um tipo de resíduo. A fração líquida resultante da pirólise de 100% de plásticos apresentou um PCS de 44,7 MJ.kg⁻¹.

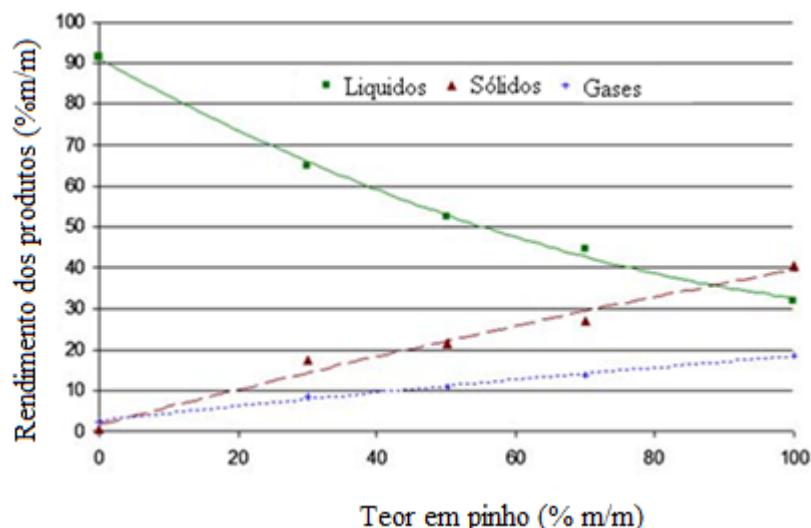


Figura 3.24. Efeito da mistura de pinho no rendimento dos produtos. Tempo de reação: 15 min, temperatura: 400°C; pressão: 0,41 MPa (Paradela *et al.*, 2009)

A Figura 3.24 mostra que o conteúdo de pinho na mistura de resíduos afetou o rendimento dos produtos. O aumento da percentagem de pinho levou a uma diminuição global do rendimento líquido efetivo, enquanto que tanto o resíduo sólido como a fração de gás aumentaram quase linearmente com o aumento da percentagem de pinho (Paradela *et al.*, 2009).

A pirólise pode ser aplicada com sucesso em tereftalato de polietileno (PET), poliestireno (PS) e determinadas poliamidas, tais como “nylon”. Poliolefinas, em especial de polietileno (PE), têm sido apontadas como uma matéria-prima potencial para, através de pirólise, produzir combustível (gasolina) ou ceras como matéria-prima para lubrificantes sintéticos, embora com um sucesso limitado (Brems *et al.*, 2013).

3.3.2.1 Pirólise de PA

Chen *et al.* (2003) realizaram um trabalho sobre o efeito de vários fatores (pré-tratamento, forma do reator, entre outros) no rendimento do gás de pirólise de PA e serradura. Estes autores focaram-se no gás de pirólise porque este, em comparação com o gás de gasificação convencional, é mais vantajoso, uma vez que possui um PCI superior e, consequentemente, pode ser aplicado a motores de combustão para produção de energia ou utilizado como um substituto para o gás natural. Estes autores concluíram que o rendimento de produção do gás de pirólise é dependente de vários fatores operacionais, bem como da combinação entre eles. Por exemplo, o aumento da temperatura da reação pode conduzir a um aumento significativo da produção de gás: para 873,15 K (600 °C) obteve-se um rendimento de gás de 39%, enquanto que para 973,15 K (700 °C) este valor aumentou para 49%. O pré-tratamento físico da

PA por trituração mecânica (Tabela 3.24) foi um fator mais significativo para a produção de gás do que o pré-tratamento químico (remoção ou a adição de humidade e a remoção de cinzas). Concluíram ainda que a forma retangular do reator de pirólise é mais vantajosa do que a forma cilíndrica.

Tabela 3.24. Efeito do pré-tratamento físico da PA no rendimento do gás de pirólise (Chen *et al.*, 2003)

Tamanho original	Rendimento do gás original	Tamanho modificado	Rendimento do gás modificado
(l x c) 2x10 mm	35,5%	d: 0.132 mm	40%

l: Largura; c: Comprimento; d: Diâmetro

Pütün *et al.* (2004) estudaram também o efeito de vários parâmetros no rendimento dos diferentes produtos resultantes da pirólise de PA. O tamanho das partículas do combustível tem teoricamente um grande efeito sobre os rendimentos dos produtos de pirólise. Assume-se que uma diminuição no tamanho das partículas tende a originar maiores rendimentos dos produtos líquidos. No entanto, no estudo de Pütün *et al.* (2004) foi observado que o tamanho das partículas não teve nenhum efeito importante sobre o rendimento dos produtos da pirólise. Os resultados experimentais mostraram que o rendimento de bio-óleos da pirólise a vapor (“steam pyrolysis”) é significativamente mais elevado do que a da pirólise sem vapor. Por outro lado, o rendimento do bio-óleo aumentou com o aumento da velocidade do vapor (Figura 3.25). Estes autores concluíram também que a temperatura final das reações de pirólise tem uma grande influência sobre os rendimentos dos produtos. O rendimento em bio-óleo foi de 27,26% a uma temperatura de pirólise de 823 K (549,85 °C), com uma taxa de aquecimento de 5 K.min⁻¹ (5 °C.min⁻¹) (Figura 3.26).

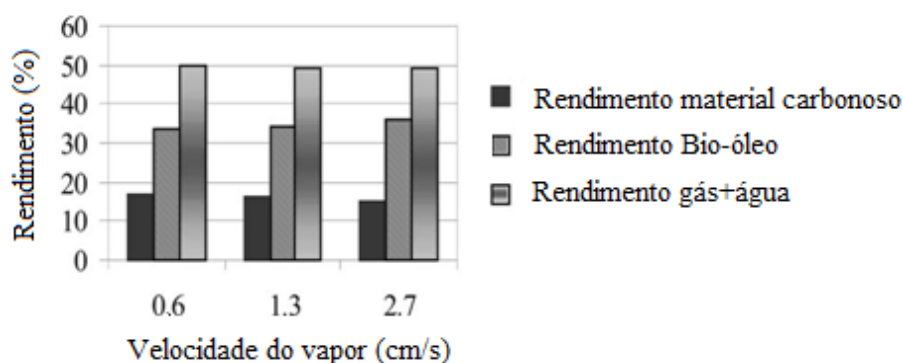


Figura 3.25. Rendimentos de material carbonoso, bio-óleo e gás a diferentes velocidades do vapor na pirólise de PA (Pütün *et al.*, 2004)

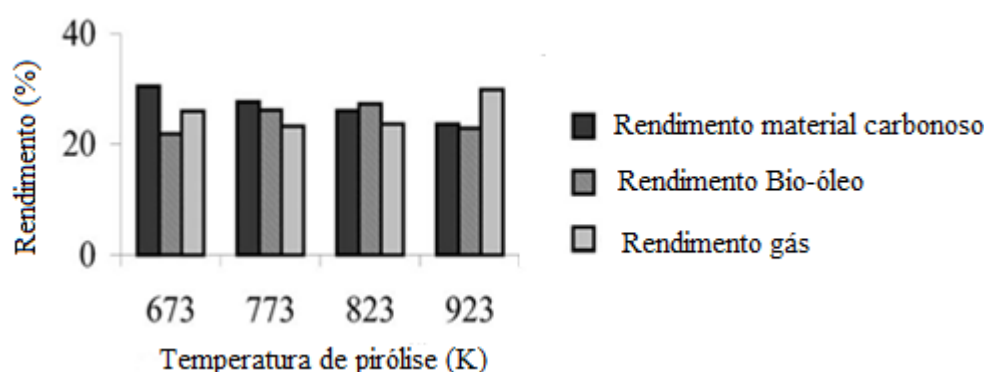


Figura 3.26. Rendimento de material carbonoso, bio-óleo e gás a diferentes temperaturas na pirólise de PA (Pütün *et al.*, 2004)

No mesmo trabalho, Pütün *et al.* (2004) analisaram a composição dos bio-óleos obtidos por pirólise sem vapor e por pirólise com vapor. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.25.

Tabela 3.25. Composição elementar e poder calorífico do bio-óleo obtido a 823,15 K (550°C) na pirólise de PA com e sem vapor (Pütün *et al.*, 2004)

Elemento químico / Poder calorífico	Sem Vapor	Com Vapor
C	65,45	70,56
H	7,67	8,52
N	1,18	1,03
Poder calorífico (kJ.kg ⁻¹)	28,53	32,58

No processo de copirólise (carvão com biomassa), a biomassa produz compostos oxigenados. Embora a PA tenha um elevado rácio H/C e muitos átomos de H, estes existem sob a forma de um grupo hidroxilo os quais geram H₂O durante o processo de pirólise. Portanto, o volume de H₂ no gás diminui com a proporção crescente de biomassa. Devido à elevada quantidade de matéria volátil na PA, o volume total de gás da mistura aumenta com o aumento da proporção de biomassa (Figura 3.27). Além disso, com o aumento da temperatura regista-se um aumento do volume do gás, devido à velocidade de reação mais elevada e ao maior grau de volatilização da mistura submetida a pirólise (Li *et al.*, 2014).

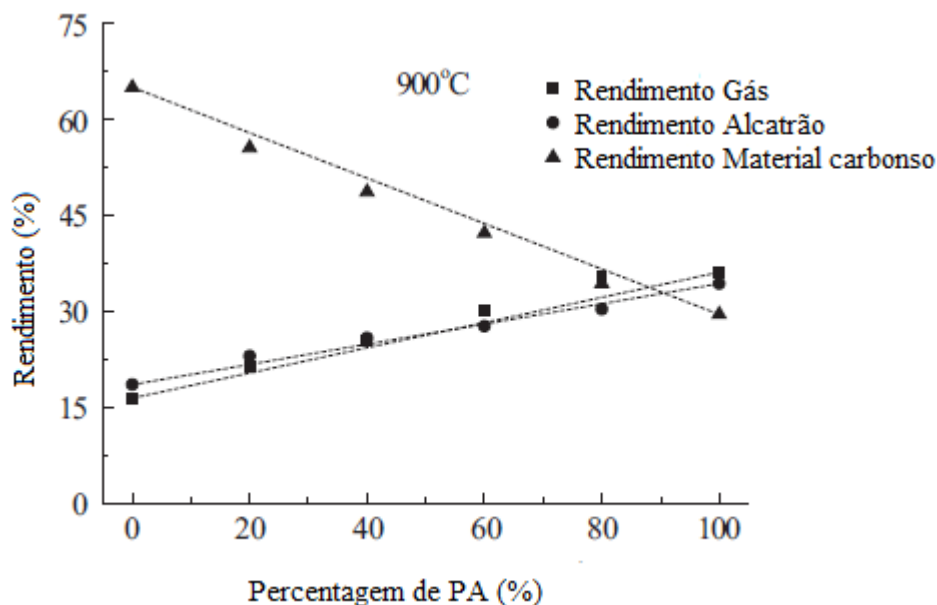


Figura 3.27. Rendimento dos diferentes produtos com diferentes proporções de PA (Li *et al.*, 2014)

Park *et al.* (2014) realizaram a pirólise lenta de PA. Neste ensaio, os autores utilizaram azoto que foi continuamente fornecido a um caudal de $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, para eliminar os vapores de pirólise do reator. Assim que o reator atingiu a temperatura desejada, esta foi mantida durante 1 h para uma pirólise completa. O bio-óleo apresentou o maior rendimento, mais de 43,3% bslc, acima de 773,15 K (500 °C) (Figura 3.28). O rendimento de material carbonoso diminuiu rapidamente de 50,2% bslc, a 573,15 K (300 °C), para 28,0% bslc, a 773,15 K (500 °C). A redução de rendimento acima de 773,15 K (500 °C) foi menor do que 2,6% bslc, uma vez que a decomposição da celulose e hemicelulose foram completas. O rendimento de bio-óleo diminuiu ligeiramente, enquanto o rendimento de gás aumentou aos 973,15 K (700 °C). Isto pode ser justificado devido ao craqueamento (pirólise secundária) de compostos primários de alcatrão pela temperatura e pela superfície quente dos materiais carbonizados (“chars”).

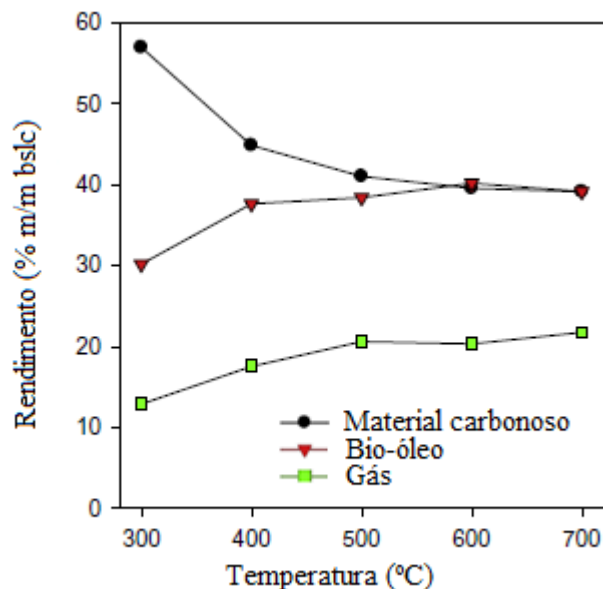


Figura 3.28. Rendimento dos produtos obtidos em pirólise lenta de PA (Park *et al.*, 2014)

A fase aquosa foi responsável por 68% a 75% do bio-óleo, com um teor de água elevado (82%). A composição elementar total da fase aquosa era de 13,1% C, 9,3% H, 76,3% S e 1,4% N a 773,15 K (500 °C). O PCS da fase aquosa variou entre 3,7 e 4,4 MJ.kg⁻¹, devido ao elevado teor em água. Em contraste, a pesada fase orgânica foi enriquecida com carbono e azoto, consistindo em 64,2% C, 8,2% H, 24,6% S e 3,0% N. Esta composição conduziu a um PCS muito elevado (28,6-30,8 MJ. kg⁻¹) (Park *et al.*, 2014).

Num trabalho de Eom *et al.* (2013), a PA foi moída em partículas com menos de 500 µm de tamanho. O teor de humidade da palha em pó foi de cerca de 8,9% (m/m). A palha em pó foi lavada com ácido fluorídrico (48% m/m em H₂O) para remover os constituintes inorgânicos. Para manter uma atmosfera inerte no reator, foi introduzido azoto puro no sistema de pirólise rápida a uma taxa de 15 L.min⁻¹. A pirólise rápida foi realizada sob taxas muito elevadas de aquecimento (> 1273,15 K.s⁻¹ = 1000 °C.s⁻¹), em leito fluidizado, num reator com uma capacidade de 300 g.h⁻¹. O reator tinha um diâmetro interno de 37 mm e um comprimento de 400 mm, e cerca de 140 g de areia de sílica (SiO₂ > 99%; 450-550 µm tamanho de partícula) que foi utilizada como material de leito. Com este ensaio foi possível determinar-se os rendimentos dos diferentes produtos obtidos na pirólise da palha tal-e-qual é obtida no campo, como da palha lavada com ácido fluorídrico (HF-Palha) (Figura 3.29).

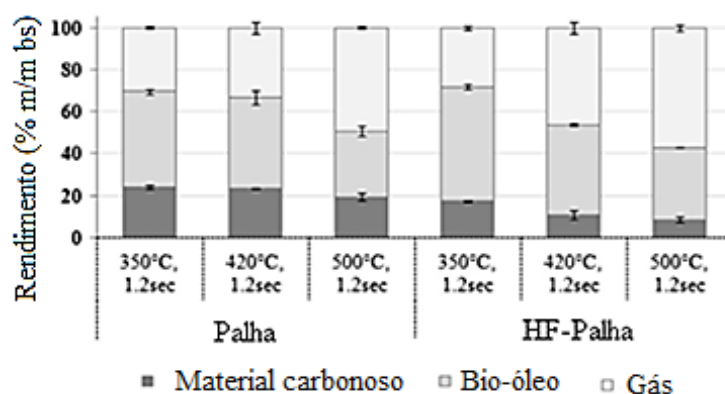


Figura 3.29. Rendimento dos produtos de pirólise da palha sem tratamento e da palha tratada com ácido fluorídrico (HF-Palha) a diferentes temperaturas (Eom *et al.*, 2013)

Os resultados apresentados na Figura 3.29 sugerem que o aumento da temperatura de pirólise converte preferencialmente componentes da parede celular em gases não condensáveis, tais como CH₄, H₂, CO, CO₂, em vez de carbonizá-los e originar material carbonoso. Quando é utilizada a PA tratada com ácido fluorídrico o rendimento em material carbonoso é menor, a qualquer temperatura, do que o rendimento obtido com PA sem tratamento (Eom *et al.*, 2013).

Jung *et al.* (2008) realizaram pirólise de PA num leito fluidizado borbulhante. Para determinar a influência de diversos fatores foi utilizada a designação de R seguido de um número para diferenciar os tipos de ensaios realizados. Na Tabela 3.26 encontram-se os valores dos parâmetros analisados para cada ensaio.

Tabela 3.26. Condições da reação dos ensaios de pirólise de PA (Jung *et al.*, 2008)

Parâmetros	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Temperatura de reação (°C)	414	445	491	542	487	490	471
Meio de fluidização	P	P	P	P	P	P	N
Tamanho das partículas de biomassa (mm)	5	5	5	5	5	10	5
Taxa de alimentação de biomassa (g.min ⁻¹)	3,3	3,3	3,3	3,3	1,6	2,5	3,3

P: Gás produzido na pirólise, N: Azoto molecular

Os ensaios R1 a R4 foram conduzidos para se estudar a influência da temperatura de reação no rendimento do bio-óleo. Para se determinar a influência da taxa de alimentação, R5 foi realizado por comparação com R3. Para se determinar o efeito do tamanho das partículas, R6 foi comparado com R3. R7 foi efetuado para se determinar a influência de azoto como agente de fluidização, através da sua comparação com o ensaio R3. O gás produto foi usado como meio de fluidização em todos os ensaios,

exceto para R7. Na Figura 3.30 pode-se observar o efeito da temperatura no rendimento dos produtos obtidos na pirólise de PA.

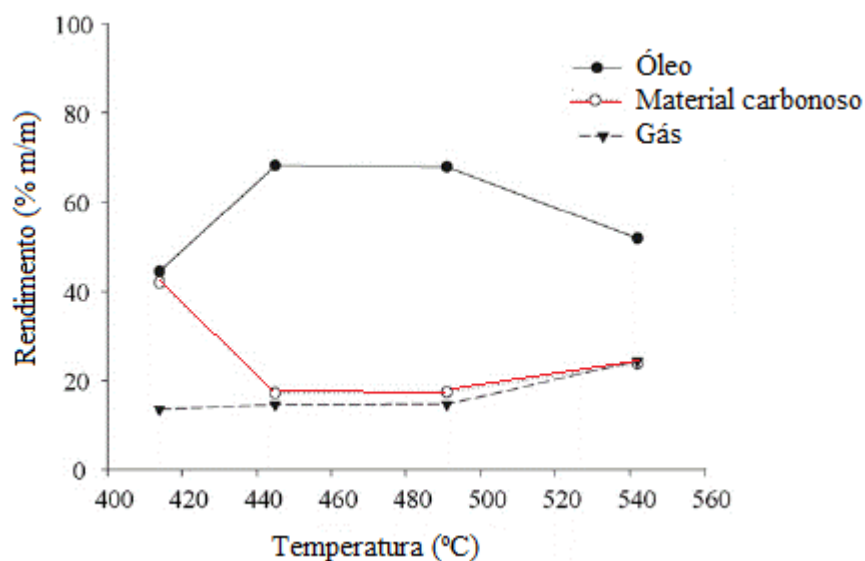


Figura 3.30. Efeito da temperatura no rendimento dos produtos durante a pirólise rápida de PA (Jung *et al.*, 2008)

O rendimento total de bio-óleo foi maximizado entre 713,15 K e 773,15 K (440-500 °C) com cerca de 68 % (m/m). No caso de temperaturas mais elevadas, o rendimento do bio-óleo diminuiu e a produção de gás aumentou. Estes resultados deveram-se à conversão dos vapores de pirólise em gás através de craqueamento secundário, a uma temperatura de reação elevada. Uma forte diminuição no rendimento de carvão, entre 693,15 K e 713,15 K (420-440 °C), resultou da volatilização da biomassa não convertida durante a pirólise a temperaturas elevadas. O bio-óleo obtido a partir da pirólise de PA apresentou um PCS de cerca de 19 MJ.kg⁻¹ (Jung *et al.*, 2008).

3.3.2.2 Pirólise de CA

Na Tabela 3.27 apresenta-se o rendimento dos produtos líquidos obtidos na pirólise da CA, realizada a diferentes temperaturas, num reator de fluxo contínuo e leito fluidizado, sem a utilização de co-combustíveis (Diniz, 2005). Os resultados da Tabela 3.27 permitem concluir que quanto maior é a temperatura do processo de pirólise, menor será a percentagem de bio-óleo.

Tabela 3.27. Rendimento dos produtos líquidos obtidos na pirólise de CA a diferentes temperaturas (Diniz, 2005)

Temperatura máxima	Produtos Líquidos	
	Água (%)	Bio- óleo (%)
673,15 K (400 °C)	12,5	46,5
723,15 K (450 °C)	13,5	43,5
773,15 K (500 °C)	17,0	37,0
823,15 K (550 °C)	18,0	28,5
873,15 K (600 °C)	19,0	21,5

Diniz (2005) verificou que o diâmetro da CA não tem muita influência no rendimento da pirólise. Na Tabela 3.28 apresenta-se o PCS da CA e as respectivas frações sólida e líquidas obtidas pela pirólise da CA.

Tabela 3.28. Poder calorífico superior da casca de arroz, do resíduo sílico-carbonoso e do bio-óleo, obtidos na pirólise da casca de arroz (Diniz,2005)

Biomassa / Frações obtidas na pirólise	PCS (cal.g ⁻¹)
CA	3920
Fração sílico-carbonosa	2850
Bio-óleo	3560-4480

Ji-lu (2007) estudou a pirólise rápida de CA a temperaturas entre 693,15 K e 813,15 K (420- 540 °C) num leito fluidizado em que o principal produto obtido é bio-óleo. Os resultados experimentais mostram que o maior rendimento de bio-óleo, de 56% do peso, foi obtido a uma temperatura de 738,15 K (465 °C). Foi ainda registado que o rendimento de gases não-condensáveis aumenta com o aumento da temperatura e que o rendimento de material carbonoso diminui progressivamente com o aumento da temperatura. Esta relação entre os rendimentos de gases e material carbono, e a temperatura é apresentada na Figura 3.31.

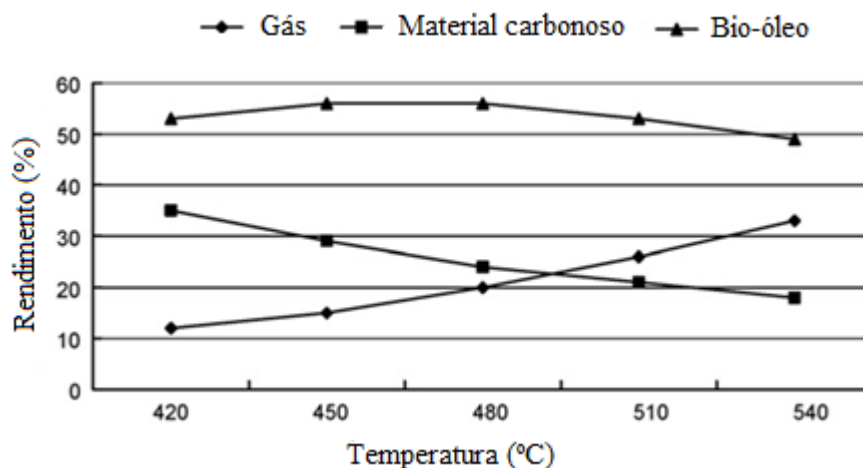


Figura 3.31. Relação entre a temperatura de pirólise de CA e o rendimento dos produtos (Ji-lu, 2007)

No trabalho de Ji-Lu (2007), a CA foi pirolisada num reator alimentado a uma taxa de 7,32 kg.h⁻¹. Foi usada areia como meio de fluidização e azoto como gás de fluidificação.

Temperaturas inferiores a 693,15 K (420 °C) não foram suficientes para se efetuar a pirólise completa da CA. Em contraste, as temperaturas superiores a 813,15 K (540 °C) foram demasiado elevadas e o rendimento em bio-óleo reduziu-se rapidamente. A temperatura ótima para a pirólise da CA parece estar dentro do intervalo de 693,15 K e 813,15 K (420-540 °C).

A produção de bio-óleo é vista como prioritária dado que a densidade energética do bio-óleo é muito mais elevada do que a do gás, de modo que é mais conveniente para transporte e utilização. Além disso, o bio-óleo pode ser utilizado diretamente como um óleo combustível para a combustão numa caldeira ou uma fornalha, sem qualquer alteração. É também possível considerar-se a emulsificação do bio-óleo como uma abordagem possível, a relativamente curto prazo, para a utilização direta em motores a diesel (Ji-Lu, 2007).

Num estudo de Qiang *et al.* (2008), foi produzido bio-óleo a partir de CA utilizando um reator contínuo de pirólise rápida com a capacidade de 120 kg.h⁻¹. O tempo de permanência dos vapores de pirólise no reator era inferior a 2 s. A maior produção de bio-óleo a partir de CA foi de cerca de 50% em peso quando a temperatura de pirólise atingiu os 748,15 K (475 °C). Estes autores estudaram a influência de alguns parâmetros no bio-óleo produzido pela pirólise de CA, como a viscosidade de um líquido combustível, que desempenha um papel importante na conceção e funcionamento do sistema de injeção de combustível, bem como na qualidade de pulverização e nas propriedades de combustão. Os autores estudaram também a influência de adição de metanol ao bio-óleo produzido. Na Figura 3.32 pode-se observar a influência da temperatura na viscosidade cinemática das diferentes misturas.

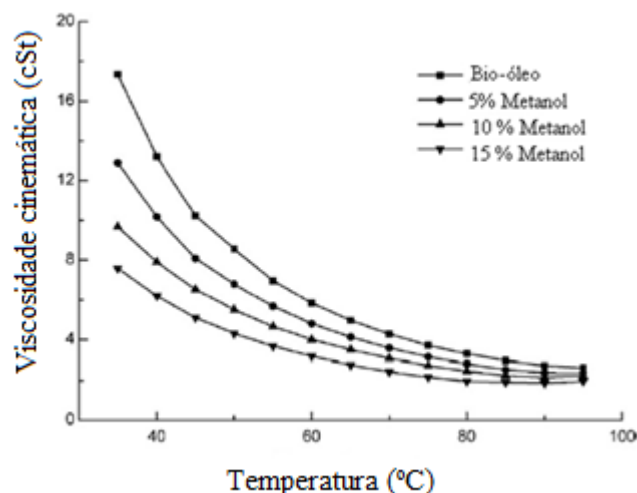


Figura 3.32. Viscosidade cinemática vs temperatura (Qiang *et al.*, 2008)

O bio-óleo obtido a partir da pirólise de CA é semelhante a outros bio-óleos em termos de composição química e das propriedades básicas como combustível. Contém elevada quantidade de azoto e de elementos inorgânicos, devido à matéria-prima utilizada, e é termicamente instável. A adição de metanol é eficaz para estabilizar o bio-óleo, visto que diminui a variação da viscosidade com a variação da temperatura. Como se pode constatar na Figura 3.32, quanto maior for a percentagem de metanol, menor será a variação da viscosidade com o aumento da temperatura (Qiang *et al.*, 2008).

Num trabalho de Islam e Ani (2000), partículas de CA foram pirolisadas a vapor num leito fluidizado, com leito de areia, de aço inoxidável aquecido externamente. A pirólise rápida foi realizada a 723,15 K (450 °C) numa atmosfera inerte e com azoto como gás de fluidização. Além do processo de pirólise da biomassa, o tratamento catalítico do vapor de pirólise foi tido em consideração, a fim de se obter uma melhor qualidade do produto líquido. Estes autores tiveram uma abordagem mais económica, contabilizando os custos de processamento consoante dois tipos de pirólise, com tratamento catalítico do produto líquido e sem tratamento, e determinaram qual a taxa de alimentação mais vantajosa. Na Tabela 3.29 apresenta-se o resumo dos custos do processo de pirólise de CA para as diferentes taxas de alimentação.

Tabela 3.29. Resumo dos custos de pirólise de CA, em Euros (Islam e Ani, 2000)

Rubrica de custo	Capacidade da Unidade de Pirólise		
	0,3 kg.h ⁻¹	100 kg.h ⁻¹	1000 kg.h ⁻¹
Custo do equipamento base	588,54	19127,53	76510,12
Investimento fixo	1914,22	62226,27	248906,55
Investimento total necessário	2201,87	71560,5	286242,75
Custo anualizado	311,19	10127,29	40508,43
Custos variáveis			
Matéria- prima	14,12	4590,61	45906,55
Eletricidade	203,05	1471,35	7356,74
Gás azoto	2295,3	1839,19	367,84
Custos fixos de operação			
Trabalho operacional	2295,3	11476,52	45906,07
Materiais de trabalho			
Manutenção + manutenção + despesas + seguro	172,15	5600,69	22401,28
Custos operacional total	4979,78	24978,35	125248,54
Custo de produção total de óleo de pirólise	5291,7	35104,9	165756,97
Custo do catalisador	27,59	9195,93	91951,28
Custo de produção total de óleo de pirólise tratado cataliticamente	5319,29	44300,83	257716,25

Na Tabela 3.30 apresenta-se a comparação de custos entre o bio-óleo obtido da pirólise sem catalisador e o bio-óleo obtido com tratamento catalítico para as diferentes taxas de alimentação.

Tabela 3.30. Comparação dos custos dos produtos e dos custos energéticos para diferentes taxas de alimentação (Islam e Ani, 2000)

Capacidade da unidade de processamento	0,3 (kg.h ⁻¹)	100 (kg.h ⁻¹)	1000 (kg.h ⁻¹)
Custo produtos (€/kg)			
Óleo primário de pirólise	13,78	0,28	0,13
Óleo tratado cataliticamente	27,71	0,71	0,41
Valor calórico bruto (MJ/kg)			
Óleo primário de pirólise		19,9	
Óleo tratado cataliticamente		28,15	
Custos energéticos (€/GJ)			
Óleo primário de pirólise	692,27	14,05	6,69
Óleo tratado cataliticamente	984,33	25,38	14,64

Estes autores concluíram que a pirólise sem catalisador era mais favorável em termos económicos e que a taxa de 1000 kg.h⁻¹ era a mais promissora e com menos custos.

Williams e Nugranad (2000) realizaram a pirólise de CA num reator de leito fluidizado. O tempo de permanência dos vapores no reator de pirólise foi de cerca de 5 s, a uma temperatura de pirólise de 773,15 K (500 °C). Para a pirólise de CA, o líquido obtido apresentou uma cor castanha homogênea e observou-se uma redução no rendimento, quando a temperatura de pirólise foi aumentada de 673,15 K para 873,15 K (400 °C para 600 °C). O rendimento de gás da pirólise de CA, a 823,15 K (550 °C), foi de 25,4% em peso. Nesta reação houve uma elevada conversão da CA num líquido homogêneo, com baixa viscosidade, muito oxigenado, que mostrou uma diminuição no rendimento com o aumento da temperatura de pirólise, com o consequente aumento do rendimento do gás e diminuição da produção de material carbonoso.

Heo *et al.* (2010) secaram CA num forno, a 383,15 K (110 °C), durante 24 h, para reduzir a quantidade de água. Após o processo de secagem, o teor de água na CA era <1% (m/m). O tamanho das partículas de CA era de 8-10 mm de comprimento, 2,0-2,5 mm de largura e 0,1-0,15 mm de espessura. Estes autores realizaram pirólise rápida de CA em diferentes condições de reação. Na Figura 3.33 observa-se a influência da temperatura no rendimento de produtos.

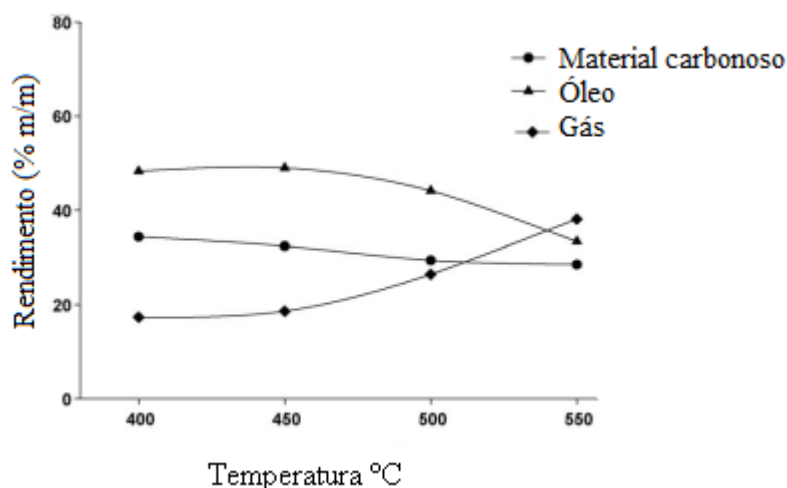


Figura 3.33. Rendimento dos produtos de pirólise em função de diferentes temperaturas (caudal: 5 L.min⁻¹; taxa de alimentação de CA: 2,5 g.min⁻¹; gás inerte: azoto) (Heo *et al.*, 2010)

O rendimento de bio-óleo foi maximizado na faixa de temperatura de 673,15 K a 723,15 K (400-450 °C), mas diminuiu com o aumento da temperatura. O rendimento de gás aumentou com o aumento da temperatura de pirólise. À medida que a temperatura de pirólise foi aumentada para 823,15 K (550 °C), os rendimentos de carbonizados (“char”) diminuíram. Por outro lado, os rendimentos mais elevados de gás, a temperaturas mais elevadas, são atribuídos ao craqueamento secundário dos vapores de pirólise e gás do carvão. Heo *et al.* (2010) concluíram que a reutilização do gás produzido como meio de fluidização conduziu ao maior rendimento de bio-óleo (cerca de 60% m/m) e que a temperatura é o parâmetro que mais afeta a produção de bio-óleo.

3.3.2.3 Pirólise de plástico

Em relação à pirólise dos plásticos, Costa (2006) indica que o reator de leito fluidizado é o mais indicado para este processo, visto que favorece a produção de gases e permite uma melhor transferência de massa.

A pirólise de plásticos pode ser realizada sem a separação e limpeza dos mesmos. Além disso não produz cinzas como a incineração e permite que todos os componentes sejam convertidos (Marco *et al.*, 2002). Na Figura 3.34 tem-se um esquema da pirólise dos plásticos sendo possível observar os diferentes componentes bem como os produtos que podem ser produzidos.

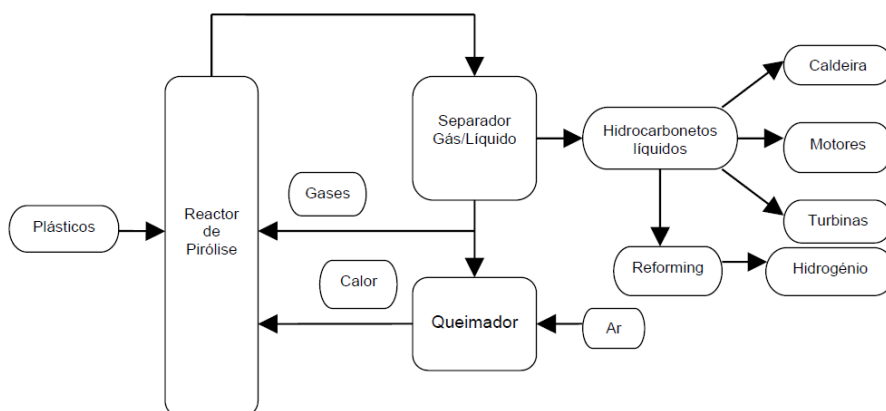


Figura 3.34. Esquema de pirólise de plásticos (Costa, 2006)

Os catalisadores utilizados geralmente na pirólise dos resíduos plásticos são a mordenite, os catalisadores utilizados no craqueamento catalítico fluido (FCC), nomeadamente o USY, o ZSM-5, entre outros. O ZSM-5 e os que são usados no FCC proporcionaram a melhor produção de hidrocarbonetos na gama de ebulição da gasolina (Miskolczi *et al.*, 2009).

O FCC é um dos processos de refinação mais importantes e desempenha um papel fundamental na indústria de refinação de petróleo. Industrialmente, a reação de “cracking” de hidrocarbonetos é catalisada pelo zeólito na forma ácida (USY), que é produzido por remoção de alumínio de zeólitos Y, com vapor a alta temperatura. A distribuição dos produtos de craqueamento depende do desempenho dos zeólitos e das condições de reação (Song e Yan, 2004). Os catalisadores das unidades de FCC são constituídos por um composto ativo (zeólito H-USY, H-REY ou H-REUSY), uma matriz ativa (alumina), uma matriz inerte (argila) e uma substância que promove a ligação entre os vários componentes (sílica-gel ou sílica-alumina) (Leite, 2007).

O processo de pirólise de PP conduz à formação de três frações (gás, líquido e sólido) com diferentes aplicações. A fração gasosa é composta fundamentalmente por hidrocarbonetos, enquanto a fração líquida é composta por uma mistura de compostos aromáticos, alcanos e alcenos (Miranda, 2009).

O plástico PET é um tipo de plástico que apresenta algumas dificuldades em ser valorizado através da pirólise, pelo menos nas condições utilizadas por Marco *et al.* (2002), de 773,15 K (500 °C) durante 30 minutos, numa atmosfera de azoto, visto que se formou um pó que causou obstrução da instalação.

Miranda (2009) realizou a reciclagem termoquímica de misturas de plásticos e resíduos de pneus através de pirólise. O seu principal objetivo era a obtenção de produtos líquidos. Neste trabalho, o autor estudou o efeito de vários parâmetros de reação, bem como a influência da composição das misturas no rendimento final do produto. Verificou que a fração líquida é favorecida numa temperatura de ensaio de

643,15 K (370 °C), uma pressão inicial de 0,48 MPa e um tempo de ensaio de 15 min. Relativamente à composição da mistura, os melhores resultados foram obtidos com 30% (m/m) de resíduos de borracha de pneus (BP) associados a uma mistura de 70% (m/m) de resíduos de plásticos composta por 20% PE, 30% PP e 20% PS. Concluiu que o rendimento do líquido pode ser superior a 80% e que quando a mistura utilizada continha PE, PP e PS, o bio-óleo produzido era constituído principalmente por compostos aromáticos.

Costa (2006) avaliou a influência das condições experimentais na pirólise de misturas de resíduos de plástico contendo PE, PP e PS, num reator descontínuo e a uma taxa de aquecimento entre 6 a 7 °C.minuto⁻¹. O seu objetivo era obter o máximo de fração líquida possível e por isso usou como condições de reação uma temperatura de 693,15 K (420 °C), uma pressão inicial de 0,41 MPa e 30 minutos de tempo de reação. Neste estudo refere-se a obtenção de rendimentos líquidos superiores a 70%, sólidos e gasosos inferiores a 16% e 10%, respetivamente. Refere-se ainda que os rendimentos dos produtos não foram muito afetados pela gama de tempos de reação (10 a 60 minutos). Assim, a escolha de um tempo de reação de 30 minutos deve-se a que tempos superiores tendem a favorecer a concentração de compostos aromáticos na fração líquida, na pirólise de PE e PP.

O aumento do teor de PE, na mistura, tende a diminuir as frações gasosa e sólida, enquanto que maiores concentrações de PP favorecem os rendimentos total e líquido. Relativamente ao PS, maiores teores deste plástico na mistura favorecem a formação de compostos aromáticos na fração líquida, uma vez que a quebra das ligações do anel aromático, presente na sua cadeia polimérica, não é favorecida.

Na Figura 3.33 apresenta-se o efeito da temperatura nos rendimentos dos produtos obtidos por pirólise dos plásticos, quando estes foram pirolisados separadamente. Observa-se que só a partir dos 673,15 K (400 °C) é que existem rendimentos líquidos de todos os tipos de plástico e que os rendimentos em gases e em sólidos são sempre inferiores a 30% (m/m).

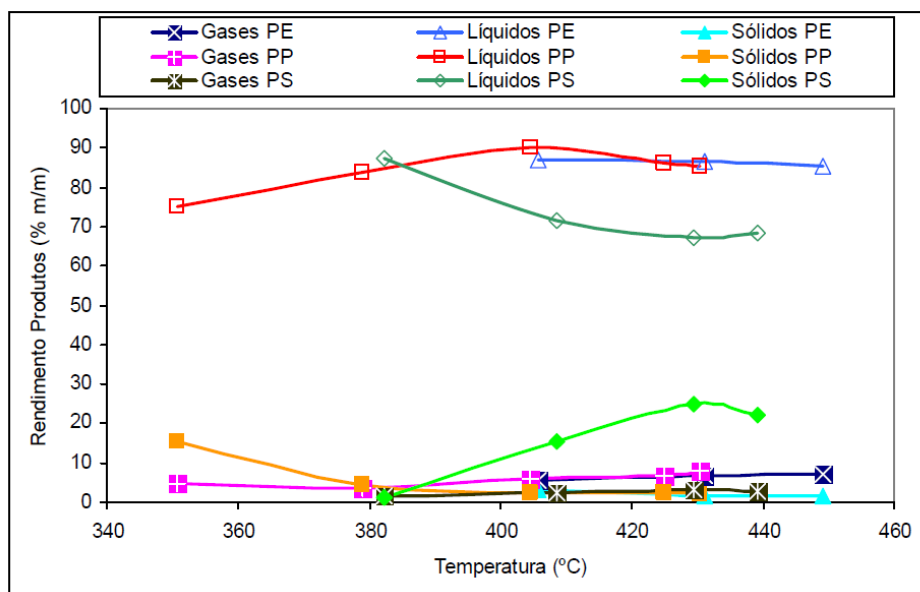


Figura 3.35. Efeito da temperatura no rendimento dos produtos obtidos por pirólise de resíduos de PE, PP, PS usados separadamente. Resultados obtidos para uma pressão inicial de 0,41 MPa e um tempo de reação de 30 minutos (Costa, 2006)

Na Figura 3.36 apresenta-se o efeito da composição de diferentes misturas de plásticos no valor de PCS e na massa volúmica dos compostos gasosos. Quando a composição foi de 100% PP obteve-se o maior PCS. A mistura que obteve um valor mais baixo de PCS foi a que era composta por 100% de PS (Costa, 2006).

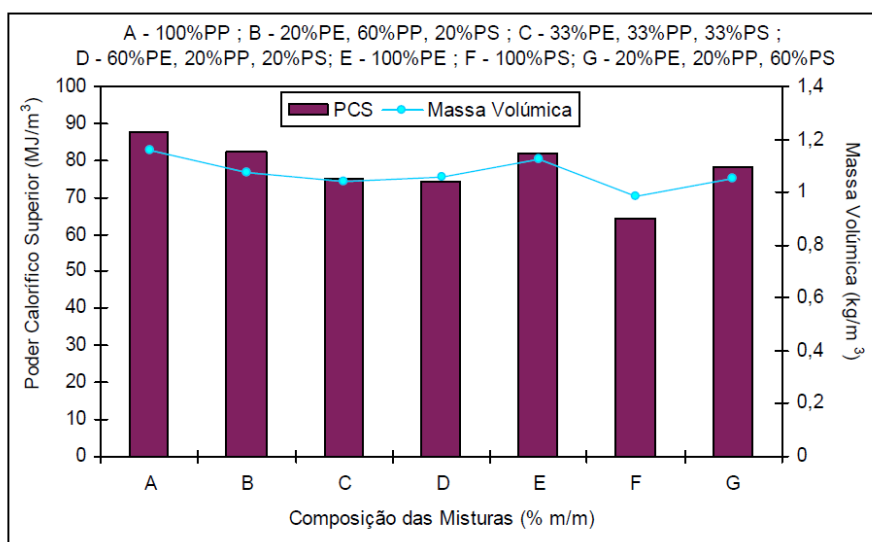


Figura 3.36. Efeito da composição das misturas de resíduos plásticos no PCS e massa volúmica dos compostos gasosos. Valores obtidos para uma temperatura de 400°C, pressão inicial de 0,41 MPa e tempo de reação de 30 minutos (Costa, 2006)

Miskolczi *et al.* (2009) estudaram a pirólise de resíduos de plásticos, a 793,15 K (520 °C), com e sem catalisadores, utilizando um reator à escala piloto com uma capacidade de alimentação de 9,0 kg.h⁻¹. Não foi observada a formação de coque após a pirólise sem catalisador, nem após a pirólise com catalisador. Por exemplo, resíduos de PE agrícola resultaram em rendimentos de gases, gasolina e óleo leve de 5,1, 18,2 e 17,9% (m/m), respetivamente, na ausência de catalisador. Verificou-se que os rendimentos em gases, gasolina e óleo leve (Figura 3.37) aumentaram consideravelmente na presença do catalisador ZSM-5. Quando foram aplicados os mesmos parâmetros da pirólise foram observados rendimentos mais elevados de frações voláteis nos resíduos de PP, em contraste com os resíduos de HDPE. Os valores calculados de aquecimento dos gases foram de 45,9-46,6 MJ. kg⁻¹, o que é suficiente para gerar energia para aquecer o reator de pirólise.

A pirólise de resíduos HDPE e PP resulta principalmente em parafinas e olefinas (Miskolczi *et al.*, 2009).

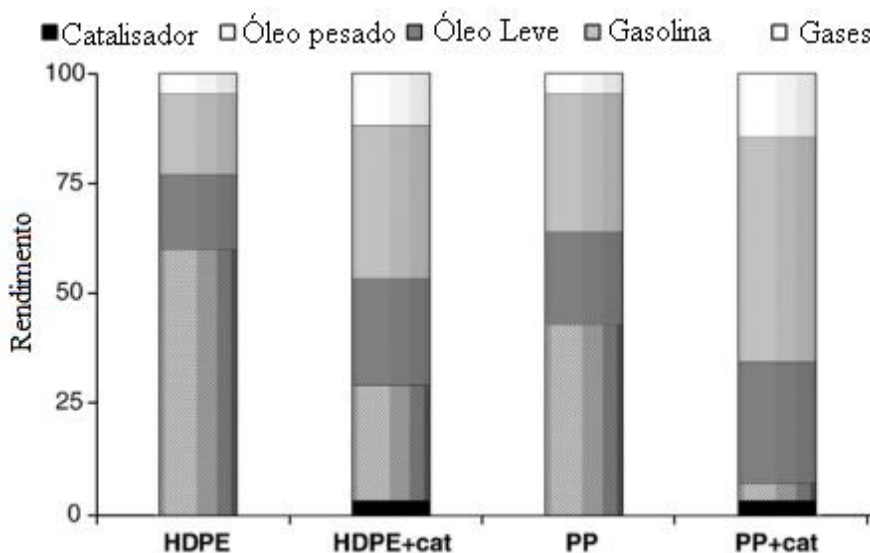


Figura 3.37. Rendimentos dos produtos obtidos pelo craqueamento de resíduos de plástico (Miskolczi *et al.*, 2009)

Wu e Williams (2010) estudaram sistemas de dois estágios de reação de pirólise-gasificação, com pirólise dos resíduos de plástico seguido por gasificação a vapor dos gases e vapores de pirólise, na presença de um catalisador, para a produção de hidrogénio. O processo é mais controlável do que a gasificação e é particularmente adequado para resíduos plásticos mistos, onde os resíduos associados com os plásticos permanecem na unidade de pirólise. Os plásticos foram pirolisados no primeiro reator, em que a temperatura foi de 773,15 K (500 °C). Os produtos gasosos gerados eram então passados para o segundo reator, em que a temperatura era mantida entre 1073,15 K e 1123,15 K (800-850 °C). Neste segundo reator foi utilizado 0,5 g de um catalisador Ni-Mg-Al.

Por pirólise-gasificação de PP sem vapor e sem Ni-Mg-Al, à temperatura de gasificação de 1073,15 K (800 °C), foi obtido um gás com 19,6% (v/v) de H₂O, 32,7% (v/v) de CH₄ e 47,7% (m/m) de C₂-C₄. A concentração mais elevada de H₂ foi obtida para a pirólise-gasificação de PS, não catalítica sem vapor. O aumento da temperatura de gasificação de 1073,15 K para 1123,15 K (800-850 °C) resultou numa concentração mais elevada de H₂.

O rendimento de gás aumentou na presença do catalisador Ni-Mg-Al, quando este foi utilizado a uma temperatura de 1073,15K (800 °C) para a pirólise-gasificação dos diversos plásticos. Por exemplo, o rendimento em gás correspondente à massa de plástico aumentou de 76,6% para 210,9% (m/m) para o PP, de 15,4 para 191,9% (m/m) para o PS e de 100,7 para 218% (m/m) para o HDPE. Wu e Williams (2010) concluíram ainda que as diferenças de rendimento de gás, entre os plásticos, para a pirólise-gasificação não catalítica foram reduzidas pela introdução de Ni-Mg-Al como catalisador.

3.4 Cálculo dos custos de colheita/recolha e transporte dos resíduos do cultivo e processamento de arroz

Para determinar a viabilidade económica da valorização de resíduos produzidos no cultivo e processamento do arroz, calculou-se os custos de colheita e transporte referentes a cada resíduo. Para calcular estes custos foi determinado como local de valorização energética o CIRVER - Centro Integrado de Recuperação, Valorização e Eliminação de Resíduos, na Chamusca. Este local foi escolhido por se encontrar na zona de Lisboa e Vale do Tejo onde segundo os inquéritos se encontram mais entidades produtoras de arroz e também por ser um local com as condições necessárias á receção de resíduos e à implementação de reatores de pirólise e/ou gasificação.

Para se determinar a distância, o tempo despendido, o custo do gasóleo e o custo das portagens (Tabela 3.31) consideraram-se (i) os concelhos com as maiores áreas cultivadas com arroz dentro de cada distrito (Figura 3.10) e (ii) definiu-se que a unidade de valorização energética (por pirólise ou por gasificação) deverá estar hipoteticamente localizada num centro de tratamento e valorização de resíduos devidamente autorizado e situado próximo dos maiores centros produtores de arroz. Definiu-se assim o CIRVER da Chamusca como o local que satisfaz estes requisitos.

A distância, os percursos e o tempo despendido foram determinados pela “via Michelin” (<http://www.viamichelin.com/>). Tendo em conta um custo de gasóleo de 1,32 €·L⁻¹ (<http://www.precos-combustiveis.dgeg.pt/>) e um gasto de 34 L.100 km⁻¹ (Delivand *et al.*, 2011), calculou-se o custo de gasóleo. Tendo em conta um veículo de classe 4 e os percursos definidos pelo “via Michelin”, calculou-se o custo das portagens através da seguinte página: <http://www.estradas.pt/>

Tabela 3.31. Distância, tempo despendido, custo de gasóleo e custo de portagem referente aos diferentes percursos, desde o local de produção dos resíduos até ao local da sua valorização (uma viagem, não inclui regresso)

Percurso	Distância	Tempo despendido	Custo Gasóleo	Custo Portagem
Figueira da Foz – Cirver Chamusca	139 km	1:41 h	62,38 €	20,25 €
Vila Franca de Xira – Cirver Chamusca	86 km	1:18 h - E1	38,60 €	0€
	94 km	1:20 h - A10, A13	42,19 €	15,95 €
Benavente – Cirver Chamusca	57 km	1:14 h - N118	25,58 €	0€
	75 km	1:10 h - A13	33,66 €	10,40 €
Alcácer do Sal – Cirver Chamusca	135 km	1:48 h	60,59 €	23,75 €

Para calcular os custos referentes a cada resíduo teve-se em conta as quantidades a transportar em cada concelho, a quantidade de material que um camião transporta e o número de viagens necessárias para transportar esse material. Para efetuar os cálculos em relação à PA teve-se em conta as equações 1 a 5:

$$QT_{PA} = 1,21 * A \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que,

QT_{PA} : Quantidade de PA a transportar (t)

1,21: Quantidade relativa, fator obtido na Tabela 3.5 (t. ha⁻¹)

A: Área de cultivo correspondente a cada concelho (ha)

$$Nf = \frac{QT_{PA}}{0,3} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que,

Nf: Número de fardos

0,3: Peso cada fardo (segundo as respostas obtidas nos inquéritos às associações de produtores de arroz) (t.fardo⁻¹)

$$NV_{PA} = \left(\frac{Nf}{24} \right) * 2 \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que,

NV_{PA} : Número viagens necessárias para transportar a PA

24: Quantidade referida por Delivand *et al.* (2011) como sendo o número de fardos que em média um camião transporta

2: Viagem de ida e volta

$$CT_{PA} = (Cg + Cp) * NV_{PA} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que,

CT_{PA} : Custo de transporte da PA (€)

Cg : Custo gasóleo (€)

Cp : Custo portagem (€)

$$CtT_{PA} = \frac{CT_{PA}}{(d * QT_{PA})} \quad (\text{Eq.5})$$

Em que,

CtT_{PA} : Custo total de transporte da PA (€.t⁻¹.km⁻¹)

d : Distância desde cada concelho até ao Cirver na Chamusca

Na Tabela 3.32 apresentam-se os principais resultados obtidos no cálculo do valor total do transporte da PA para o CIRVER da Chamusca.

Tabela 3.32. Custos totais de transporte da PA desde os concelhos de produção até ao CIRVER da Chamusca

Percurso	Área plan- tada (h)	Quantidade de palha a transportar (t)	Quantidade de fardos de PA a transportar	Nº de viagens necessárias	Custo de trans- porte (€)	Custo total do transporte da PA (€.t ⁻¹ .km ⁻¹)
Figueira da Foz – Cir- ver Chamusca	2498	3023	10075	840	69412	0,17
Vila Franca de Xira – Cirver Chamusca	3752	4540	15133	1262	68838	0,18
Benavente – Cirver Chamusca	4445	5378	17928	1494	53828	0,18
Alcácer do Sal – Cirver Chamusca	5577	6748	22494	1875	158218	0,17

Para se calcular os custos de transporte da CA (Tabela 3.33) utilizaram-se as equações 6 a 12:

$$P_{arroz} = A * 5,8 \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que,

P_{arroz} : Produção de arroz “paddy” (t)

5,8: Produtividade do arroz referida por Almeida e Marques (2013) (t.ha⁻¹)

$$QT_{CA} = P_{arroz} * 0,22 \quad (\text{Eq. 7})$$

Em que,

QT_{CA} : Quantidade de CA a transportar (t)

0,22: Fator médio relativo ao peso de 22% da casca no peso total do arroz “paddy”

$$Qbb_{CA} = \frac{(128 * v)}{1000} \quad (\text{Eq. 8})$$

Em que,

Qbb_{CA} : Quantidade de CA que cada “big bag” transporta (t)

128: Densidade da CA (Afzal *et al.*, 2011) (kg.m⁻³)

v : Volume útil de cada “big bag” (0,5 m³)

1000: fator de conversão

$$Nbb_{CA} = \frac{QT_{CA}}{Qbb_{CA}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Em que,

Nbb_{CA} : Número de “big bags” necessários para transportar a CA

$$NV_{CA} = \left(\frac{Nbb_{CA}}{20} \right) * 2 \quad (\text{Eq. 10})$$

Em que,

NV_{CA} : Número de viagens necessárias para transportar a CA

20: Quantidade de “big bags” que um caminhão transporta (comunicação pessoal da Orivárzea)

$$CT_{CA} = (Cg + Cp) * NV_{CA} \quad (\text{Eq. 11})$$

Em que,

CT_{CA} : Custo de transporte de CA (€)

$$CtT_{CA} = \frac{CT_{CA}}{(d * QT_{CA})} \quad (\text{Eq. 12})$$

Em que,

CtT_{CA} : custo total de transporte de CA (€.t⁻¹.km⁻¹)

Para se calcular os custos de transporte dos resíduos de plástico, apresentados na Tabela 3.34, foram utilizadas as equações 13 a 18:

$$QT_{Plástico} = A * 0,021 \quad (\text{Eq. 13})$$

Em que,

$QT_{Plástico}$: Quantidade de plástico a transportar (t)

0,021: Quantidade relativa de plástico (Tabela 3.5) (t_{plástico}.ha⁻¹.ano⁻¹)

Tabela 3.33. Custos totais de transporte da CA, desde os concelhos de produção até ao CIRVER da Chamusca

Percurso	Produção de arroz “paddy” (t)	Quantidade de CA a transportar (t)	Número de “big bags” para transportar CA	Nº de viagens necessárias	Custo transporte da CA (€)	Custo total transporte da CA (€.t ⁻¹ .km ⁻¹)
Figueira da Foz – Cir- ver Chamusca	14488	3187,45	49804	4528	374163	0,84
Vila Franca de Xira – Cirver Chamusca	21762	4787,55	74806	6802	371027	0,90
Benavente – Cirver Chamusca	25781	5671,82	88622	8058	289940	0,90
Alcácer do Sal – Cir- ver Chamusca	32347	7116,25	111191	10110	852657	0,89

$$Qbb_{Plástico} = \frac{(935 * v)}{1000} \quad (\text{Eq. 14})$$

Em que,

$Qbb_{Plástico}$: Quantidade de plástico que cada “bib bag” transporta (t)

935: Média de densidades referida por Miskolczi *et al.* (2009) (kg.m⁻³)

$$Nbb_{Plástico} = \frac{QT_{Plástico}}{Qbb_{Plástico}} \quad (\text{Eq. 15})$$

Em que,

$Nbb_{Plástico}$: Número de “big bags” necessários para transportar o plástico

$$NV_{Plástico} = \left(\frac{Nbb_{Plástico}}{20} \right) * 2 \quad (\text{Eq. 16})$$

Em que,

$NV_{Plástico}$: Número de viagens necessárias para transportar o plástico

$$CT_{Plástico} = (Cg + Cp) * NV_{Plástico} \quad (\text{Eq. 17})$$

Em que,

$CT_{Plástico}$: Custo de transporte de Plástico (€)

$$CtT_{Plástico} = \frac{CT_{Plástico}}{(d * QT_{Plástico})} \quad (\text{Eq. 18})$$

Em que,

$CtT_{Plástico}$: Custo total de transporte de plástico (€.t⁻¹.km⁻¹)

Tabela 3.34. Custos totais de transporte do Plástico desde os concelhos de produção até ao CIRVER da Chamusca

Percurso	Área plan- tada (h)	Quantidade de plástico a transportar (t)	Número de “big bags” para o plástico	Nº de viagens necessárias	Custo transporte plástico (€)	Custo total transporte plástico (€.t ⁻¹ .km ⁻¹)
Figueira da Foz –Cirver Chamusca	2498	53	113	12	992	0,14
Vila Franca de Xira – Cirver Chamusca	3752	79	169	18	982	0,14
Benavente – Cirver Chamusca	4445	93	200	20	720	0,14
Alcácer do Sal – Cirver Chamusca	5577	117	251	26	2193	0,14

Na Tabela 3.35 apresentam-se os custos parciais, visto que não são calculados custos de tratamento, referentes a cada resíduo consoante o percurso indicado. Para a PA e para os Plásticos não foi possível obter o custo de aquisição por isso realizou-se os cálculos com o custo de enfardar e com o custo de recolha, respetivamente. Estes custos foram calculados tendo em conta as equações 19 a 24:

$$CE = QT_{PA} * C_{PA} \quad (\text{Eq. 19})$$

Em que,

CE : Custo total de enfardar (€)

C_{PA} : Custo de enfardar, 20 €. t^{-1} (valor obtido nos inquéritos)

$$CP_{PA} = CE + CT_{PA} \quad (\text{Eq. 20})$$

Em que,

CP_{PA} : Custo parcial da PA (€)

$$CC_{CA} = QT_{CA} * 30 \quad (\text{Eq. 21})$$

Em que,

CC_{CA} : Custo da compra de CA (€)

30: valor referido por Duarte *et al.* (2007) como sendo o preço da CA (€. t^{-1})

$$CP_{CA} = CC_{CA} + CT_{CA} \quad (\text{Eq. 22})$$

Em que,

CP_{CA} : Custo parcial da CA (€)

$$CR_{Plástico} = QT_{Plástico} * 60 \quad (\text{Eq. 23})$$

Em que,

$CR_{Plástico}$: Custo de recolha do plástico (€)

60: Valor médio de custo de recolha do plástico referido por Miskolczi *et al.* (2009) (€·t⁻¹)

$$CP_{Plástico} = CR_{Plástico} + CT_{Plástico} \quad (\text{Eq. 24})$$

Em que,

$CP_{Plástico}$: Custo parcial do plástico (€)

Através dos cálculos efetuados pode-se concluir que a CA tem os custos parciais mais elevados, isto deve-se ao preço de compra da mesma e aos custos de transporte que são os mais elevados (mais de 41000 euros) comparando com os outros resíduos. Os plásticos são o resíduo que apresenta os custos parciais mais baixos (menos de 9500 euros).

Tabela 3.35. Cálculo do custo colheita/recolha + custo de transporte referente a cada resíduo e a cada região

Percurso	Custo de enfiar PA (€)	Custo parcial PA (€)	Custo compra CA (€)	Custo parcial CA (€)	Custo recolha plás- tico (€)	Custo parcial Plás- tico (€)
Figueira da Foz –Cirver Cha- musca	60452	129863	95623	469787	3148	4139
Vila Franca de Xira – Cirver Chamusca	90798	159636	143627	514654	4728	5709
Benavente – Cirver Cha- musca	107569	161397	170155	460094	5601	6320
Alcácer do Sal – Cirver Cha- musca	134963	293181	213488	1066145	7027	9220

4. Barreiras e Oportunidades

Com o objetivo de se sintetizar as barreiras e oportunidades técnicas e económicas relacionadas com a valorização energética, por gasificação e pirólise, dos resíduos da cultura e processamento do arroz em Portugal, elaborou-se a Tabela 4.1, na qual se apresentam as diferentes barreiras e oportunidades por tipo de resíduo.

Tabela 4.1. Barreiras e Oportunidades associadas à valorização energética, por pirólise e gasificação, dos principais resíduos provenientes do cultivo e processamento do arroz, em Portugal

Tipo de resíduo	Barreiras	Oportunidades
PA	<ul style="list-style-type: none">• Produção sazonal: disponível apenas 3 a 4 meses por ano• Produção anual variável, sendo por isso difícil determinar a quantidade disponível com rigor em cada ano• Reduzida densidade (140 kg.m^{-3}), o que caracteriza a PA como um combustível volumoso	<ul style="list-style-type: none">• Produção centralizada em quatro distritos produtores de arroz (Coimbra, Lisboa, Santarém e Setúbal) e maioritariamente em cinco concelhos (Alcácer do Sal, Benavente, Vila Franca de Xira, Coruche e Figueira da Foz)• A proximidade dos locais de produção facilita a localização de uma unidade de valorização energética

Tabela 4.1. Continuação

Tipo de resíduo	Barreiras	Oportunidades
PA	<ul style="list-style-type: none"> • A sua estrutura fibrosa dificulta a sua densificação e a alimentação de caldeiras • Custos de recolha e transporte são elevados (podem ser superiores a 100000 euros) • Teores elevados de sílica e de substâncias alcalinas, o que pode causar potencialmente depósitos e incrustações (“slagging” e “fouling”), particularmente em gasificadores • Elevado teor em cinzas, o que aumenta a produção de materiais secundários que necessitam de destino adequado • Presença de oxigénio o que diminui o PCI comparativamente aos combustíveis fósseis (PCI da PA:13,7316,4 MJ/kg⁻¹; PCI do carvão betuminoso:16,4 MJ/kg⁻¹) 	<ul style="list-style-type: none"> • Em Portugal não existe qualquer tipo de valorização energética deste resíduo • Produção elevada (730 milhões de toneladas a nível mundial) • Pode ser valorizada por gasificação e por pirólise, embora a cogasificação e a copirólise com outros materiais pode melhorar o rendimento dos produtos • A utilização de lamas de ETAR contendo Fe/Mn na gasificação pode aumentar o rendimento em gás, uma vez que aqueles metais funcionam como catalisadores

Tabela 4.1. Continuação

Tipo de resíduo	Barreiras	Oportunidades
PA	<ul style="list-style-type: none"> • A combustão a céu aberto, não tendo associados custos económicos nem limitações legislativas, impede a valorização energética em unidades destinadas a esse fim • As condições de armazenamento tem de ser especiais devido a possibilidade de auto-ignição 	
CA	<ul style="list-style-type: none"> • Reduzida densidade (130 kg.m⁻³) • Teor elevado de sílica, o que pode facilitar os processos de formação de depósitos e incrustações • A presença de fósforo na CA pode resultar numa baixa temperatura de fusão da cinza de CA, o que pode conduzir a incrustações e corrosão • Presença de oxigénio, o que diminui o PCI comparativamente aos combustíveis fósseis (PCI da CA: 13,65 MJ/kg⁻¹; PCI do carvão betuminoso: 16,4 MJ/kg⁻¹) 	<ul style="list-style-type: none"> • Produção centralizada em quatro distritos produtores de arroz (Coimbra, Lisboa, Santarém e Setúbal) e maioritariamente em cinco concelhos (Alcácer do Sal, Benavente, Vila Franca de Xira, Coruche e Figueira da Foz) • A proximidade dos locais de produção facilita a localização de uma unidade de valorização • Pode ser armazenada por ensilagem • Produção elevada (120 milhões de toneladas a nível mundial)

Tabela 4.1. Continuação

Tipo de resíduo	Barreiras	Oportunidades
CA	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado teor em cinzas, o que aumenta a produção de materiais secundários que necessitam de destino adequado • A venda para aviários e fábricas de produção de rações para animais pode dificultar a sua valorização energética • Tem associado um custo de aquisição (30 €.t⁻¹) • É um dos resíduos do arroz mais difíceis de gasificar 	<ul style="list-style-type: none"> • Pode ser valorizada por gasificação e por pirólise, embora a cogasificação e a copirólise com outros materiais melhore o rendimento dos produtos
Plástico	<ul style="list-style-type: none"> • Reduzida densidade (100 kg.m⁻³), embora mais elevada do que a da CA e da PA • A legislação europeia e nacional favorecem a reciclagem em relação a outras alternativas de valorização, como a valorização energética 	<ul style="list-style-type: none"> • Produção centralizada em quatro distritos produtores de arroz (Coimbra, Lisboa, Santarém e Setúbal) e maioritariamente em cinco concelhos (Alcácer do Sal, Benavente, Vila Franca de Xira, Coruche e Figueira da Foz) • A proximidade dos locais de produção facilita a localização de uma unidade de valorização • tão eficiente como é necessário na reciclagem; • Elevado conteúdo em C • Elevado PCI (40 MJ/kg⁻¹)

Tabela 4.1. Continuação

Tipo de resíduo	Barreiras	Oportunidades
Plástico		<ul style="list-style-type: none"> • A cogasificação e a copirólise não necessitam de uma separação dos diferentes tipos de plástico • Fácil valorização por gasificação e por pirólise • A cogasificação e copirólise com a biomassa pode permitir melhorar o rendimento dos produtos finais e reduz os problemas de formação de depósitos e de incrustações associados à biomassa • Custos de recolha e transporte são mais reduzidos comparando com a PA e a CA

5. Conclusões e Trabalho Futuro

O arroz é dos cereais mais importantes na alimentação básica de milhares de pessoas no mundo, sendo produzido em mais de 100 países. Mais de 90% desta produção é efetuada no continente asiático. Em Portugal, o arroz é o terceiro cereal mais produzido e aquele que tem maior produtividade. Em 2012 produziu-se mais de $180 \cdot 10^3$ t de arroz. Sendo um alimento essencial na alimentação de muitas populações, prevê-se que a sua produção continue a aumentar.

O cultivo e o processamento de arroz geram alguns resíduos (palha de arroz – PA, casca de arroz – CA, plásticos e cartão) que, na sua maioria, podem ser valorizados energeticamente através de copirólise e cogasificação. Atualmente, a CA é utilizada para ração animal e a PA é maioritariamente queimada, a céu aberto, com elevadas emissões de GEE e sem qualquer aproveitamento energético. O plástico e o cartão de embalagem seguem para reciclagem, enquanto os plásticos das embalagens de produtos fitofarmacêuticos, adubos e fertilizantes são enviados para o sistema de recolha e valorização denominado por Valorfito. Não existe, atualmente, em Portugal, valorização energética dos resíduos produzidos no cultivo e processamento do arroz.

A valorização energética dos produtos celulósicos que provêm do cultivo de arroz (CA e PA) já é realizada noutros países, como por exemplo o Brasil. Alguns estudos já realizados demonstram a potencialidade da utilização de resíduos, que provêm da produção e processamento de arroz, na produção de combustíveis renováveis (gasosos e líquidos), por cogasificação e copirólise com outros materiais.

A valorização destes resíduos apresenta algum potencial que poderá ser explorado no futuro. A produção centralizada em quatro concelhos e a localização dos locais de produção facilitam a localização de uma unidade de valorização para este tipo de resíduos. O CIRVER na Chamusca, situado na zona de Lisboa e Vale do Tejo, região na qual se situa a maior área plantada de arroz, torna-o um local ideal e com condições para receber este tipo de resíduos e para se efetuar a sua valorização energética.

A PA é um dos resíduos, proveniente da cultura do arroz, mais abundantes ($1,21 t_{\text{palha}} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$) e com menor valorização. A produção de PA é limitada no tempo (3 a 4 meses) e apresenta algumas características na sua composição, tais como, a elevada humidade e o elevado conteúdo inorgânico, que dificultam a sua valorização energética. A temperatura ótima para a gasificação da PA parece rondar os 1123,15 K (850 °C), podendo gerar um gás com um PCI de 5,14 MJ.Nm⁻³. A gasificação de PA usando lamas de ETAR, contendo Fe/Mn como catalisador, pode resultar no aumento do rendimento do gás de síntese em cerca de 15%. O reator retangular parece ser mais indicado para a pirólise de PA do que um reator circular. A temperatura de pirólise tem uma grande influência no rendimento dos produtos obtidos. Apesar da PA apresentar um custo considerável no seu enfiamento e transporte, a sua queima a céu aberto não é uma solução ambientalmente responsável. Alterações à legislação que impeçam a combustão da PA a céu aberto poderão fazer com que a opção de valorização energética deste resíduo seja considerada no futuro.

A CA é uma das biomassas mais difíceis de gasificar sendo que o gasificador mais indicado parece ser o de leito fluidizado, sendo possível produzir 1 kWh com 2 kg de CA. Esta apresenta um elevado teor em cinzas, e o seu destino maioritário centra-se em aviários e fábricas de produção de rações. Pelos resultados dos inquéritos determinou-se uma quantidade relativa de $0,126 t_{\text{casca}} \cdot t_{\text{arroz produzido}}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$. “Pellets” de CA geram menor concentração de CO₂ e a composição dos gases libertados pela gasificação deste material é mais estável do que a gasificação de CA. Estes “pellets” podem gerar um gás de síntese com um poder calorífico superior a 1300 Kcal.Nm⁻³. A razão de equivalência ótima para este material encontra-se entre 0,58 e 0,60. A temperatura ótima para a pirólise de CA parece estar dentro do intervalo de 693,15 K e 813,15 K (420-540 °C). Os custos calculados demonstram que a CA apresenta os valores mais elevados de transporte.

O plástico é o que oferece melhores condições em termos de valorização mas a opção, maioritária, pela reciclagem limita o uso do mesmo noutros processos alternativos de valorização. A produção de plásticos de embalagens é reduzida comparando com os outros resíduos sendo apenas de $0,0016 t_{\text{plástico}} \cdot t_{\text{arroz produzido}}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$. A pirólise de plásticos permite que todos os componentes sejam convertidos, sem produção de cinzas. A pirólise de plásticos em leito fluidizado é a mais indicada, visto que favorece a

produção de gases e permite obter uma transferência de massa mais eficiente. Em termos de custos os plásticos apresentam o custo parcial mais baixo.

Conclui-se que todos os resíduos são passíveis de gasificação e pirólise e que com a combinação de outros materiais pode gerar-se um rendimento superior dos produtos combustíveis. Para que a valorização energética destes resíduos, em separado ou em conjunto, seja uma opção viável será necessário determinar-se, num trabalho futuro, os custos de gasificação e pirólise dos mesmos e determinar-se a quantidade e o valor dos produtos obtidos. Este é um tópico de extrema importância para a avaliação das barreiras e oportunidades, mas que não foi possível desenvolver-se na presente dissertação por limitação de tempo. Contudo, aqui fica ele transcrito no final desta dissertação como desafio de trabalho futuro, como porta entreaberta para quem a possa e queira abrir.

6. Referências Bibliográficas

AFZAL, A., MOHIBULLAH, M., SHARMA, V. (2011) Performance analysis of a rice husk power generating system: a case study. *International Journal of Sustainable Energy*, 30:1, 1-10.

AHMED, I., GUPTA, A. (2009) Hydrogen production from polystyrene pyrolysis and gasification: Characteristics and kinetics. *International journal of hydrogen energy*, 34, 6253-6264.

AHMED, I., NIPATTUMMANKUL, N., GUPTA, A. (2011) Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips. *Applied Energy*, 88, 165-174.

ALMEIDA, A., MARQUES, P. (2013) *A importância da cultura do arroz em Portugal e no Mundo*. INIAV, consultado no dia 10/11/2013 disponível no URL: http://www.inrb.pt/fotos/edtor2/2_ppt_ana_sofia_almeida_seminario_2013_05_30.pdf,

AOP, Associação de Orizicultores de Portugal (2013) Comunicação pessoal em 14/11/2013.

AKGÜN, O., LUUKKANEN, J. (2012) Extension of rice husk gasification technology for electricity generation in Cambodia. *Energy Procedia*, 14, 1244-1249.

ASADULLAH, M. (2014) Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 201-215.

BREMS, A., DEWIL, R., BAEYENS, J., ZHANG, R. (2013) Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. *Natural Science*, 5:6, 695-704.

CALVO, L., GIL, M., OTERO, M., MORÁN, A., GARCÍA, A. (2012) Gasification of rice straw in a fluidized-bed gasifier for syngas application in close-coupled boiler-gasifier systems. *Bioresource Technology*, 109, 206-214.

CASTELO, P. (2007) *Alternativas Tecnológicas para a Produção de Arroz*. Dissertação de mestrado, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 71 pp.

CHATTOPADHYAY, J., KIM, C., KIM, R., PAK, D. (2008) Thermogravimetric characteristics and kinetic study of biomass co-pyrolysis with plastics. *Korea Journal Chemical Engineering*, 25:5, 1047-1053.

CHEN, G., ANDRIES, J., LUO, Z., SPLIETHOFF, H. (2003) Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects. *Energy Conversion and Management*, 44, 1875–1884.

CHIANG, K., LIN, Y., LU, C., CHIEN, K., LIN, M., WU, C., TON, S., CHEN, J. (2013) Gasification of rice straw in an updraft gasifier using water purification sludge containing Fe/Mn as a catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 12318-12324.

COSTA, P. (2006) *Produção de Hidrocarbonetos Líquidos e Gasosos por Pirólise de Resíduos Plásticos*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 424 pp.

COTARROZ (2006), Consultado no dia 9/01/2014 e Disponível no URL: (http://www.cotarroz.pt/rubrica.aspx?id_rubrica=61&id_seccao=35)

CU-TEC, 2011. *Technical and Economic Prospects of Rice Residues for Energy in Asia*. Werner Siemens “Sustainable Bioenergy Symposium” at RE Asia Bangkok, disponível no URL: http://www.fao.org/fileadmin/templates/rap/files/meetings/2011/110602_technical.pdf, consultado no dia 18-02-2014

Decreto-lei nº62/2000 *Diário da República*, 1.ª série-A — N.º 93— 19 de Abril de 2000.

Decreto-lei nº73/2011 *Diário da República*, 1.ª série-A — N.º 116— 17 de Junho de 2011.

DELIVAND, M., BARZ, M., GHEEWALA, S. (2011) Logistics cost analysis of rice straw for biomass power generation in Thailand. *Energy*, 36, 1435-1441.

DINIZ, J. (2005) *Conversão Térmica de Casca de Arroz à Baixa Temperatura: Produção de Bióleo e Resíduo Sílico-Carbonoso Adsorvente*. Tese de doutoramento, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 185 pp.

DUARTE, L., ESTEVES, M., CARVALHEIRO, F., VICENTE, P., GÍRIO, F. (2007) Os *subprodutos agro-industriais de natureza lenhocelulósica, caracterização da situação portuguesa, dossier tecnologia agro-alimentar*, consultado no dia 16/02/2014 e disponível no URL: <http://repositorio.lneg.pt/bitstream/10400.9/470/1/OSSUBPRODUTOSDUARTELUIS.pdf>

Estradas, consultado no dia 30/07/2014 e disponível no URL: <http://www1.estradas.pt/>.

EOM, I., KIM, J., LEE, S., CHO, T., YEO, H., CHOI, J. (2013) Comparison of pyrolytic products produced from inorganic-rich and demineralized rice straw (*Oryza sativa* L.) by fluidized bed pyrolyzer for future biorefinery approach. *Bioresource Technology*, 128, 664-672.

FIGUEIREDO, N. (2011) *Dinâmica do azoto em campos alagados para a produção de arroz em Salvaterra de Magos, Eficiência do uso do nutriente pela cultura*. Dissertação de mestrado, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 75 pp.

FURLAN, V. (2009) *Produção de bioetanol a partir de resíduos celulósicos da agroindústria do arroz*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos, Brasil, 101 pp.

GADDE, B., BONNET, S., MENKE, C., GARIVAIT, S. (2009) Air pollutant emissions from rice straw open field burning in India, Thailand and the Philippines. *Environmental Pollution*, 157, 1554-1558.

Guia Michelin, consultado no dia 28/02/2014 e disponível no URL: <http://www.viamichelin.com/>

HENRIQUES, R. (2009) *Potencial para a geração de energia elétrica no Brasil com resíduos de biomassa através da gasificação*. Tese de doutoramento, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 223 pp.

HEO, H., PARK, H., DONG, J., PARK, S., KIM, S., SUH, D., SHU, Y., KIM, S., PARK, Y. (2010) Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 27-31.

INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICA (2012) – Estatísticas agrícolas. Portugal. Consultado dia 4/01/2014. Disponível no URL: http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=153380933&PUBLICACOESmodo=2

ISLAM, M., ANI, F. (2000) Techno-economics of rice husk pyrolysis, conversion with catalytic treatment to produce liquid fuel. *Bioresource Technology*, 73, 67-75.

JI-LU, Z. (2007) Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 30-35.

JUNG, S., KANG, B., KIM, J. (2008) Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 240-247.

KADAM, K., FORREST, L., JACOBSON, W. (2000) Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation, and environmental aspects. *Biomass and Bioenergy*, 18, 369-389.

KARGBO, F., XING, J., ZHANG, Y. (2010) Property analysis and pretreatment of rice straw for energy use in grain drying: A review. *Agriculture and Biology Journal of North America*, ISSN Print: 2151-7517, ISSN Online: 2151-7525.

KIM, J., MUN, T., KIM, J., KIM, J. (2011) Air gasification of mixed plastic wastes using a two-stage gasifier for the production of producer gas with low tar and a high caloric value. *Fuel*, 90, 2266-2272.

KINTO, O., GALVÃO, L., GRIMONI, J., UDAETA, M. (2002) *Energia da Gasificação da Biomassa como opção energética de Desenvolvimento Limpo*, disponível no URL: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022002000100061&script=sci_arttext Consultado no dia 14/05/2014

KWONG, P., CHAO, C., WANG, J., CHEUNG, C., KENDALL, G. (2007) Co-combustion performance of coal with rice husks and bamboo. *Atmospheric Environment*, 41, 7462-7472.

LEITE, R. (2007) *Desenvolvimento de zeólitas do tipo MCM-22 destinadas a serem utilizadas como aditivos em catalisadores de FCC*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 93 pp.

LI, S., CHEN, X., LIU, A., WANG, L., YU, G. (2014) Study on co-pyrolysis characteristics of rice straw and Shenfu bituminous coal blends in a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, 155, 252-257.

LIM, J., MANAN, Z., ALWI, S., HASHIM, H. (2012) A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3084-3094.

LIM, J., MANAN, Z., HASHIM, H., ALWI, S. (2014) Synthesis of a sustainable integrated rice mill complex. *Journal of Cleaner Production*, 71, 118-127.

MARCO, I., CABALLERO, B., TORRES, A., LARESGOITI, M., CHOMÓN, M., CABRERO, M. (2002) Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 817-824.

MARTÍNEZ-LERA, S., TORRICO, J., PALLARÉS, J., GIL, A. (2013) Design and first experimental results of a bubbling fluidized bed for air gasification of plastic waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15, 370-380.

MATSUMURA, Y., MINOWA, T., YAMAMOTO, H. (2005) Amount, availability, and potential use of rice straw (agricultural residue) biomass as an energy resource in Japan. *Biomass and Bioenergy*, 29, 347-354.

MAYER, F., HOFFMANN, R., RUPPENTHAL, J. (2006) *Gestão energética, económica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de Arroz*, XIII SIMPEP- Bauru, São Paulo, Brasil. Consultado no dia 15/12/2013 e disponível no URL: http://www.simpep.feb.unesp.br/anais_simpep_aux.php?e=13,

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E DO MAR (2014) 5º Relatório – Índices de Preços na Cadeia de Abastecimento Alimentar- Arroz. Gabinete de planeamento e políticas, Direção geral das Atividades Económicas, 21 pp.

MIRANDA, M. (2009) *Reciclagem Termoquímica de Resíduos de Plásticos e de Pneus por Pirólise*. Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 466 pp.

MIRANDA, M., CABRITA, I., PINTO, F., GULYURTLU, I. (2013) Mixtures of rubber tyre and plastic wastes pyrolysis: A kinetic study. *Energy*, 58, 270-282.

MISKOLCZI, N., ANGYAL, A., BARTHA, L., VALKAI, I. (2009) Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 1032-1040.

MUJEEBU, M., ABDULLAH, M., ASHOK, S. (2011) Husk-Fueled Steam Turbine Cogeneration for a Rice Mill with Power Export—A Case Study. *Energy Sources*, 33, Part A, 724-734.

PARADELA, F., PINTO, F., GULYURTLU, I., CABRITA, I., LAPA, N. (2009) Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. *Clean Technologies Environmental Policy Journal*, 11, 115-122.

PARADELA, F. (2007) *Estudo da pirólise de misturas de resíduos plásticos e de biomassa*. Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 165 pp.

PARK, J., LEE, Y., RYU, C., PARK, Y. (2014) Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*, 155, 63-70.

PINTO, F., FRANCO, C., ANDRÉ, R., MIRANDA, M., GULYURTLU, I., CABRITA, I. (2002) Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes. *Fuel*, 81, 291-297.

Portaria nº 209/2004 *Diário da República*, 1ª série B- nº53- 3 de Março de 2004.

POTTMAIER, D., COSTA, M., FARROW, T., OLIVEIRA, A., ALARCON, O., SNAPE, C. (2013) Comparison of rice husk and wheat straw: From slow and fast pyrolysis to char combustion. *Energy Fuels*, 27, 7115-7125.

Preço combustíveis, consultado no dia 8/8/2014 disponível no URL: <http://www.precoscombustiveis.dgeg.pt/>

PÜTÜN, A., APAYDIN, E., PÜTÜN, E. (2004) Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, 29, 2171-2180.

QIANG, L., XU-LAI, Y., FENG-XI, Z. (2008) Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82, 191-198.

SANTOS, D. (2014) *Valorização de resíduos de embalagens de plástico de origem agrícola por pirólise*. Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 95 pp.

SHAFIE, S., MAHLIA, T., MASJUKI, H. (2013) Life cycle assessment of rice straw co-firing with coal power generation in Malaysia. *Energy*, 57, 284-294.

SHIE, J., CHANG, C., CHEN, C., SHAW, D., CHEN, Y., KUAN, W., MA, H. (2011) Energy life cycle assessment of rice straw bio-energy derived from potential gasification technologies. *Bioresour. Technology*, 102, 6735-6741.

SIDDIQUI, M., REDHWI, H. (2009) Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology*, 90, 545-552.

SONG, C., YAN, Z. (2004) Characterization and cracking performance of the modified USY zeolites with mixed organic acid. *Fuel Chemistry*, 49:1, 26-27.

SOUSA, S. (2005) *Betão eco-eficiente com cinza de casca de arroz*. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 190 pp.

SOUSA, C. (2009) *Valorização energética dos resíduos industriais têxteis e poliméricos*. Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, Escola de Engenharia, Minho, Portugal, 130 pp.

TSAI, W., LEE, M., CHANG, Y. (2007) Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresour. Technology*, 98, 22-28.

TSUJI, T., HATAYAMA, A. (2009) Gasification of waste plastics by steam reforming in a fluidized bed. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 11, 144 – 147.

WILLIAMS, P., NUGRANAD, N. (2000) Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, 25, 493-513.

WU, C., WILLIAMS, P. (2010) Pyrolysis–gasification of plastics, mixed plastics and real-world plastic waste with and without Ni–Mg–Al catalyst. *Fuel*, 89, 3022-3032.

YOON, S., SON, Y., KIM, Y., LEE, J. (2012) Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier. *Renewable Energy*, 42, 163-167.

ZHAO, Y., SUN, S., CHE, H., GUO, Y., GAO, C. (2012) Characteristics of cyclone gasification of rice husk. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 16962-16966.